

50X1-HUM

Page Denied

Next 1 Page(s) In Document Denied

Sonderdruck aus

PHYSIKALISCHE GESELLSCHAFT
IN DER DEUTSCHEN DEMOKRATISCHEN REPUBLIK

ZUR PHYSIK UND CHEMIE DER KRISTALLPHOSPHORE

TAGUNG DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT
IN DER DEUTSCHEN DEMOKRATISCHEN REPUBLIK
VON 1960

Mit 250 Abbildungen und 50 Tabellen



AKADEMIE-VERLAG · BERLIN

1960

A. BOHUN

Einfluß von Cu und Ag auf die Elektronenemission und Lumineszenz von NaCl:Ca

Die Versuchsergebnisse des Einflusses von Cu und Ag auf den gleichzeitigen Verlauf der Thermoemission und Thermolumineszenz von NaCl:Ca werden angeführt und über neue Z-Zentrenarten und deren Bildungsbedingungen wird berichtet.

Vor zwanzig Jahren hat PICK den Einfluß von zweiwertigen Beimengungen Ca, Sr und Ba in KCl und von Sr in NaCl auf die Absorption behandelt [1]. Die bei den verfarbten Kristallen auftretenden drei neuen Zusatzabsorptionsbanden hat er mit E_1 , E_2 und Z_1 bezeichnet und zugleich Modelle der zugehörigen Elektronenzentren

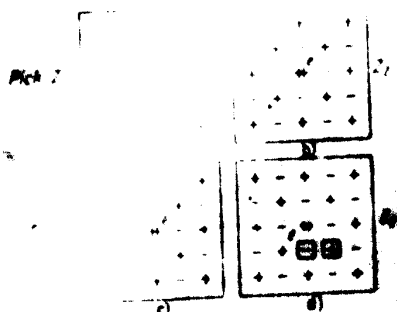


Abb. 1a. Alternative Modelle von E_1 - und E_2 -Zentren nach PICK und SARRS

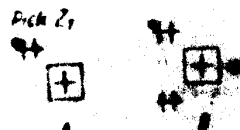


Abb. 1b. Alternative Modelle von E_2 -Zentren nach COUS mit FURRY

angabegeben (l. c.). SARRS hat für sie abweichende Modelle vorgeschlagen (Abb. 1a). In den letzten Jahren ist eine größere Zahl von Arbeiten über die Z-Zentren erschienen [2], [3]. Meistens befassten sie sich mit KCl:Sr-Kristallen. Nur die amerikanischen Autoren KAO [4] und ZAROV mit KARR [5] untersuchten auch die NaCl-Kristalle. Die genannten Autoren stützen ihre Erwägungen auf die Modelle von PICK. Ich mich im Jahre 1954 beim Studium des Einflusses von verschiedenen Beimengungen auf den gleichzeitigen Verlaufe der Thermoemission und Thermolumineszenz auf das Problem der Z-Zentren. Ein Teil meiner Versuchsergebnisse ist schon publiziert worden (s. z. B. [6] bis [8]). Im Jahre 1956 haben wir in Prag das Problem der Farbzentren von mehreren Seiten angegriffen [8]. Seither untersuchen wir verschiedene physikalische Erscheinungen bei NaCl-Kristallen, die „rein“ sind oder bestimmte Beimengungen enthalten. Bei diesem Studium ergab sich, daß es nicht ab den genannten drei Z-Zentrenarten gibt (l. c.). Für einzelne der vier Z-Zentrenarten habe ich 1957 Arbeitsmodelle vorgeschlagen [9]. Einige von ihnen decken sich mit

den Modellen, die COLK mit FRIEDL für ein Z_1 -Zentrum bei $KCl:Sr$ angegeben haben (Abb. 1b). Meine eingehenden Untersuchungen der letzten Zeit haben aber gezeigt, daß es eine größere Zahl von Z -Zentrensorten gibt. Um dieses Problem näher zu untersuchen, habe ich Versuche mit zwei Beimengungen angestellt. Sie betreffen zuerst $NaCl$ mit verschiedenem Gehalt von Ca und Cu oder Ag . Meiner Meinung nach kann dabei die Kenntnis der gleichzeitigen Verläufe der Thermolumineszenz und Thermoemission von Nutzen sein. Der Zweck dieses Vortrags ist es deshalb, über einige von uns bei dem Studium des Einflusses der genannten Beimengungen erzielte Versuchsergebnisse zu berichten.

V Versuchsergebnisse

Die Meßeinrichtung war dieselbe wie in meinen früheren Arbeiten. Die Thermoelektronenemission wurde mittels eines Spitzenzählers registriert, der bei atmosphärischem Luftdruck arbeitete, die Thermolumineszenz mit Hilfe eines Photoelektronenvervielfachers (FEU 18). Die Intensität des die Photokathode treffenden Luminosenlichtes wurde mit einer Irisblende reguliert. Beide Erscheinungen wurden gleichzeitig mit der gleichmäßig ansteigenden Temperatur mittels eines Schleifenzillografen registriert. Die Erwärmungsgeschwindigkeit betrug etwa $1,7$ grad/sec. Die Temperatur wurde mit einem Thermoelement gemessen, das im Kontakt mit der unteren Kristallseite war.

Die $NaCl$ Kristalle wurden aus der Schmelze gezogen, die auch die Beimengungen von Ca , Cu oder Ag enthielt. Die Konzentration der Beimengungen im Kristall wurde von J. TANKA polarographisch gemessen. Dazu brauchte er oft viel größere Kristalle als wir bei unseren Messungen. Die gefundene Konzentration stimmt also nicht genau mit der in den von uns gemessenen Kristallen überein. Die benutzten Ausgangselemente der oben erwähnten Elemente wurden in den einzelnen Serien auf chemischem Wege sorgfältigst von M. LÉBL und I. KUNZLOVÁ gereinigt. Aus dem Kristallbirnen wurden Plättchen $3 \times 3 \times 0,7$ mm gespalten. Diese Kristalle wurden im Dunkeln bei Zimmertemperatur photochemisch verfärbt, d. h. 10 min mit weichen Röntgenstrahlen (Röntgenröhre AEG 50 T mit Berylliumfenster - Entfernung des Kristalls vom Brennfleck etwa 4 cm, 50 kV, 30 mA) bestrahlt. Diese Kristalle wurden meistens sofort (etwa 3 bis 5 Min. nach der Bestrahlung) gemessen.

Aus den verschiedenen Meßreihen bei einzelnen Kristallorten habe ich einige typische Verläufe der Thermoemission und Thermolumineszenz ausgewählt, auf die ich hier anführen. Die untersuchten $NaCl$ Kristalle mit den oben angegebenen Beimengungen wurden vor dem Messen auf folgende Weise behandelt: 1. Frische (d. h. spirall nicht getemperte) Kristalle wurden Röntgenstrahlung ausgesetzt. Beim Messen wurden sie auf $750^\circ K$ erhitzt. 2. Diese gemessenen (d. h. getemperten) Kristalle wurden bei Zimmertemperatur von neuem mit Röntgenstrahlen bestrahlt. 3. Frische Kristalle (d. h. ohne vorhergehende Erwärmung) wurden mit Röntgenstrahlen und in der F -Bande bestrahlt. 4. Die getemperten Kristalle wurden mit Röntgenstrahlen und nachher noch einige Stunden in der F -Bande bei Zimmer- oder niedriger Temperatur bestrahlt. 5. Die additiv verfärbten Kristalle wurden mit Röntgenstrahlen bzw. in der F -Bande bestrahlt. 6. Es wurden die $NaCl$ -Kristalle mit zwei Beimengungen, d. h. mit Ca und Cu oder Ag mit Röntgenstrahlen und auch in der F -Bande bestrahlt. Die Kristalle waren entweder frisch oder getempert.

Grundsätzlich handelt es sich hier um Serien analoger Versuche, die unter 1. bis 4. angeführt wurden. Zuerst müssen der Vollständigkeit halber einige schon früher publizierte Versuche angeführt werden. So zeigt Abbildung 2 die bekannten gleichzeitigen Thermolumineszenz- und Thermolumineszenzverläufe eines „reinen“ NaCl-Kristalls. Die Kurve a zeigt den Elektronenemissionsverlauf, die Kurve b den Verlauf der Thermolumineszenz und die Kurve c den Temperaturverlauf. Zu dieser Abbildung ist zu bemerken, daß die Maxima um 570° K den aus der Absorption bekannten F-Zentren entsprechen, die Maxima um 380° K den M-Zentren. Zwischen diesen zwei Zentrenarten sollte die Maxima der Z-Zentren liegen. Das ist wirklich der Fall, wie aus der Abbildung 3 ersichtlich ist. Die entsprechenden Versuche gehören zur Gruppe 1. Der gemessene Kristall enthielt $5 \cdot 10^{-2}$ Ca (0,5% CaCl_2 in der Schmelze). Man sieht

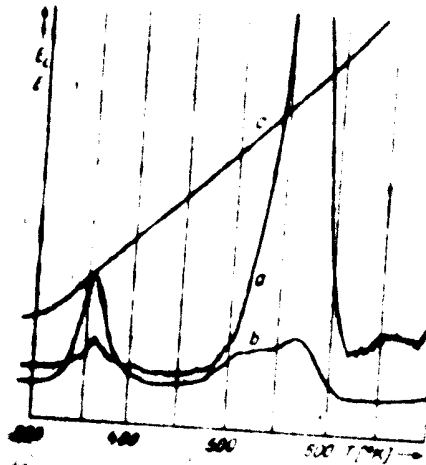


Abb. 2. NaCl-Kristall „rein“, photochemisch verfärbt

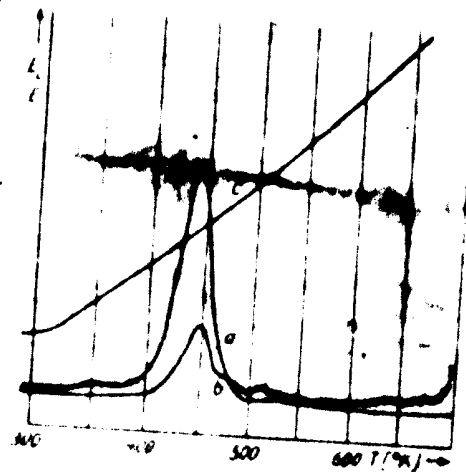


Abb. 3. NaCl-Kristall mit $5 \cdot 10^{-2}$ Ca, photochemisch verfärbt

Je ein besonders gut ausgeprägtes Lumineszenzmaximum zwischen 400 und 500° K, das größte um 445° K und ein niedrigeres um 470° K. Die Elektronenemission hat ihr größtes Maximum um 440° K, um 470° K gibt es meistens kein ausgeprägtes Maximum. Hierbei werden nur Maxima behandelt, die im erwähnten Temperaturbereich 400 bis 500° K auftreten. Diese Maxima wurden analog zu den bekannten Absorptionsmaxima mit Z⁺ bezeichnet. Die Emissionsmaxima um 570° K verschwinden. Bei den frischen Kristallen mit kleiner Konzentration von Ca (10^{-4} im Kristall, 0,01% CaCl_2 in der Schmelze) laufen beide Erscheinungen parallel. Ihre Maxima haben wir erst bei höheren Temperaturen um 475 bis etwa 500° K erhalten.

Zum Punkt 3.: Der ausgeheizte Kristall aus dem vorhergehenden Versuch (mit $5 \cdot 10^{-2}$ Ca) wurde wieder mit X-Strahlen bei Zimmertemperatur bestrahlt. Das erzielte Maßergebnis zeigt Abbildung 4. Da sieht man die größten Emissions- und Lumineszenzmaxima bei 425 bzw. 430° K (die Lumineszenz geht also nach!). Das gut ausgeprägte Lumineszenzmaximum um 470° K ist geblieben, das Emissionsmaximum ist wieder nicht merkbar, obwohl die Emission da existiert.

Zum Punkt 3. Bei den frischen (nicht speziell getemperten) Kristallen, die mit Röntgenstrahlen und dann noch zwei Stunden bei Zimmertemperatur in der *F*-Bande bestrahlt wurden, bekommt man Verläufe wie Abbildung 5. Außer den uns aus dem Fall 1 bekannten Maxima bekommt man dann noch ein Maximum um 420° K. Das Emissionsmaximum ist nicht immer gut sichtbar, das Lumineszenzmaximum ist dagegen ausgeprägt. Die Maxima beider Erscheinungen sind am größten um 440 und 445° K. Um 470° K sind die Verhältnisse denen im Falle 1. angegeben ganz ähnlich. Wenn man den veralteten Kristall in der *F*-Bande bei niedriger Temperatur (z. B. des festen CO_2) bestrahlt, bildet sich das Maximum um 420° K nur sehr langsam aus.

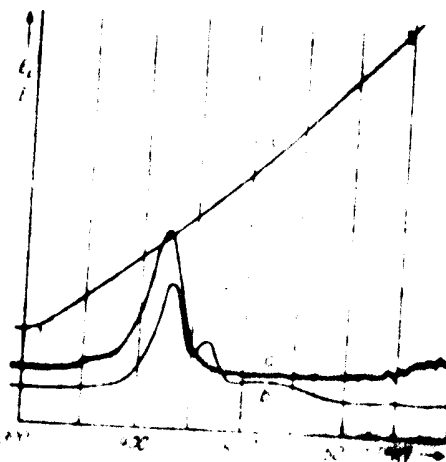


Abb. 4. Getempertcr NaCl Kristall mit $5 \cdot 10^{-6}$ Ca, photochemisch verfährt

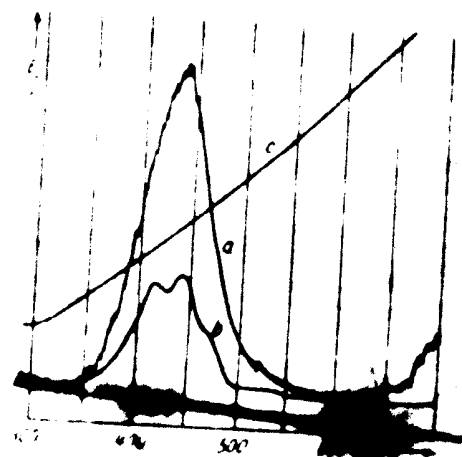


Abb. 5. NaCl Kristall mit $5 \cdot 10^{-6}$ Ca, photochemisch verfährt und in der *F*-Bande bei Zimmertemperatur bestrahlt

Zum Punkt 4. Werden die getemperten Kristalle wie im vorigen Falle bestrahlt (d. h. mit Röntgen und in der *F*-Bande), so bekommt man die Maxima um 420 und 430° K, die uns schon wie im Fall 3. bekannt sind. Maxima um 440 und 445° K sind wie im Fall 2. verschwunden. Bei der Temperatur um 470° K verlaufen beide Erscheinungen wie in den vorhergehenden Fällen.

Aus diesen vier Fällen kann man schließen, daß die Lumineszenz- bzw. Emissions-Maxima um 430° K liegen bzw. (425° K) sich durch das Tempern des frischen Kristalls ausbilden, die Maxima um 420° K bei frischen oder getemperten Kristallen durch die Bestrahlung aus der *F*-Bande. Bei den Kristallen mit großer Ca-Konzentration (0,1 bis 1% CaCl_2 in der Schmelze) hat die Emission gut ausgeprägte Maxima bei 440, 425 und 415 K (bis 470 K) um 470° K verläuft eine deutliche Maximum. Demgegenüber hat die Lumineszenz um 470° K nur ein ausgeprägtes Maximum. Bei kleineren Ca-Konzentrationen liegen die Maxima beider parallel verlaufenden Erscheinungen um 470° K. Die *F*-Zentren-Maxima um 470° K sind je nach Gehalt an Calcium in der Schmelze verschieden stark ausgebildet.

Zum Punkt 5. ist noch zu sagen, daß wir bei den additiv verfarbten NaCl-Kristallen mit Cu, die in der F-Bande oder mit Röntgenlicht bestrahlt worden waren, ein sehr gutes Maximum der Emission zwischen 600 und 650° K gefunden haben, energetisch also oberhalb der F-Zentren. Ich vermute aus verschiedenen Gründen, daß dieses Maximum dem einwertigen Kalzium entspricht (Abb. 1).

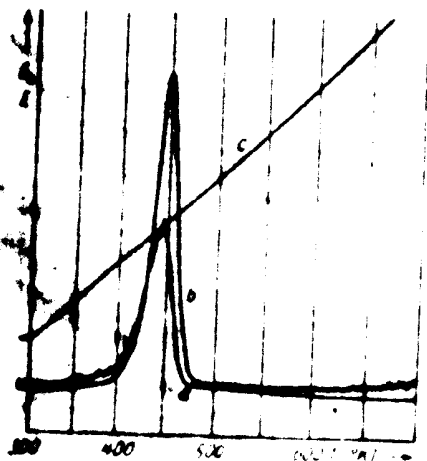


Abb. 6. NaCl-Kristall mit $3 \cdot 10^{-3}$ Cu und $1,1 \cdot 10^{-4}$ Cu, photochemisch verfarbt

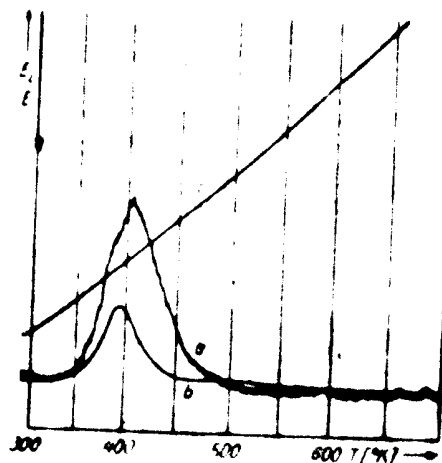


Abb. 7. Gekemperter NaCl-Kristall mit $3 \cdot 10^{-3}$ Cu und $1,1 \cdot 10^{-4}$ Cu, photochemisch verfarbt und bei Zimmertemperatur in der F-Bande bestrahlt



Abb. 8. NaCl-Kristall mit $1,3 \cdot 10^{-4}$ Cu, photochemisch verfarbt

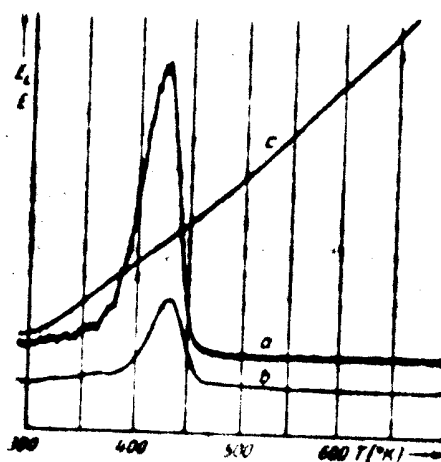


Abb. 9. NaCl-Kristall mit $2 \cdot 10^{-3}$ Cu und $6,7 \cdot 10^{-4}$ Ag, photochemisch verfarbt

Und jetzt zum Punkt 6., wo es sich um Kristalle mit zwei Beimengungen handelt. Die Versuchsergebnisse für einen frischen Kristall mit 0,5% CaCl_2 und 0,1% CuCl_2 in der Schmelze ($1,1 \cdot 10^{-4}$ Cu im Kristall) zeigt Abbildung 8. Für denselben mit Röntgenlicht und 1 Stunde in der F-Bande bestrahlten Kristall, der nur Cu (0,1% CuCl_2 in der Schmelze) enthielt, haben wir die Ergebnisse auf der Abbildung 8 erhalten. Den Einfluß des Silbers zeigen die Abbildungen 9 bis 12. Auf der Abbildung 9 sind die Verläufe für einen frischen Kristall, bei dem der Gehalt von CaCl_2 0,5% und

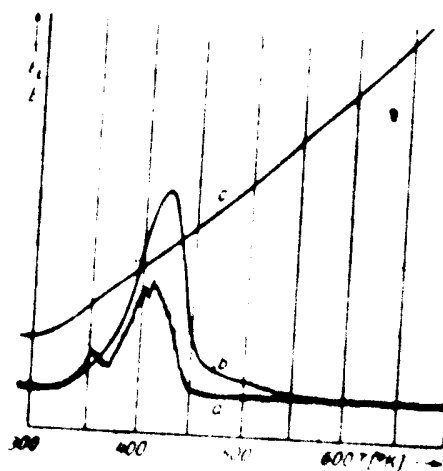


Abb. 10. Getemperter NaCl-Kristall vom Versuch mit Abbildung 9, photochemisch verfarbt

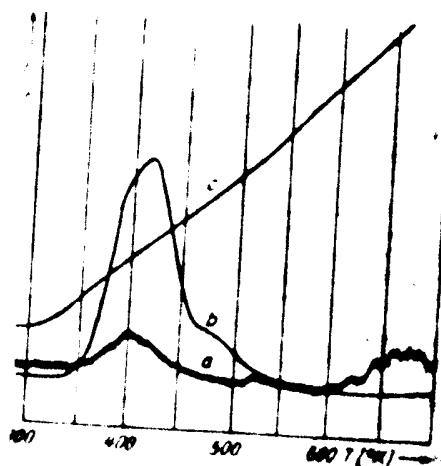


Abb. 11. NaCl Kristall mit $3 \cdot 10^{-4}$ Cu und $6,7 \cdot 10^{-4}$ Ag, photochemisch verfarbt und in der F-Bande bei Zimmertemperatur bestrahlt

von AgCl 0,01% in der Schmelze war (etwa $6 \cdot 10^{-4}$ Ag im Kristall). Auf der Abbildung 10 sind beide Erscheinungen für denselben (dann also getemperten) Kristall registriert. Abbildung 11 zeigt die Verläufe für so einen Kristall, der noch aus der F-Bande bestrahlt worden ist. Für den Kristall mit 0,01% AgCl (ohne Cu) bekommt man die Verläufe auf der Abbildung 12.

Zu diesen und unseren weiteren Versuchsergebnissen könnte man viel bemerken. Das wesentlichste kann man etwa folgendermaßen formulieren: Bei verschiedenen Ca-Konzentrationen und größerem Cu oder Ag-Gehalt überwiegt der Einfluß des Kupfers oder Silbers, und zwar so, daß die obersten Maxima schon um 420°K liegen. Die Z-Zentren Maxima entstehen erst bei kleineren Cu oder Ag-Konzentrationen. Auf der anderen Seite verschwinden die „Cu- und Ag-Maxima“ um 400°K des Ca-Einflusses wegen. Dazu möchte ich noch bemerken, daß das beschriebene Auftreten von Maxima zusammenhängt mit der thermischen Stabilität der Kationen „A“ und „A“⁺ Farbzentren, die ihre zugehörigen Absorptionen bekanntlich im Ultraviolett haben (vgl. z. B. KAC [9]). KANTOREK hat dies direkt durch Absorptionsmessungen bewiesen. Noch weitere Beobachtungen von KAC haben wir bestätigt, daß nämlich die Anwesenheit von Ca einen Einfluß auf die Energiespeicherung hat und daß es optimale Konzentrationen von zweiwertigen Elementen Ca oder Sr gibt.

bei denen die Luminoszenzintensität am größten ist. Ähnliches gilt auch für die Elektronenemission.

Am Schluß möchte ich bemerken, daß die angeführten und unsere weiteren Versuchsergebnisse erst nach Beendigung der z. Z. bei uns an demselben Material noch laufenden Messungen weiterer physikalischer Erscheinungen, wie z. B. der Absorption, Thermabsorption, Photoemission usw. genauer ausgewertet werden können.

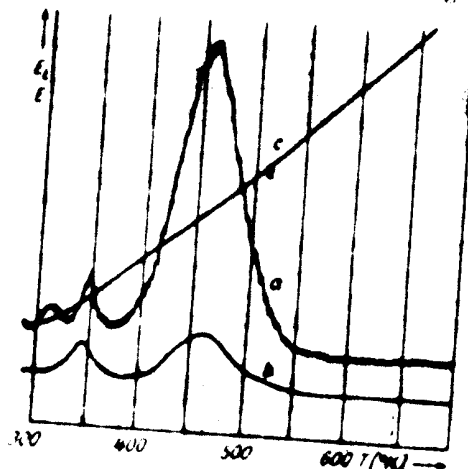


Abb. 12. Getempertter NaCl-Kristall mit $7.2 \cdot 10^{-4}$ Ag photochemisch verfärbt

Ich danke bestens meinen Fachkollegen J. KANTÜREK, J. TRNKA und J. DOLANČEK für die freundliche Überlassung ihrer Versuchsergebnisse, die mir beim Einstellen der Versuche sehr geholfen hat, K. LIŠTOVÁ und K. ŠUK für die sorgfältige Durchführung der Experimente und ihre Hilfe bei deren Bearbeitung.

Literatur

- (1) Fick, H., Ann. d. Phys. 86, 73 (1929); Zs. f. Phys. 114, 127 (1929).
- (2) Gerasim, P., Nuovo Cimento, No 2, 372 (1959).
- (3) Watson, R. L. und A. B. Scott, J. Chem. Phys. 20, 242 (1956).
- (4) Rao, R. S., Optika i Spektroskopiya 1, 190 (1959).
- (5) Kuzov, P. M. und V. J. Kana, Trudy Inst. Ra. i astr. 6, 43 (1957).
- (6) Kuzov, A., Czechos. J. Phys. 6, 141 (1960).
- (7) Kuzov, A., Acta Phys. Acad. 20, 255 (1957).
- (8) Kuzov, A., Internat. Phys. Tagung Bräun (im Druck) (1958).
- (9) Kuzov, A. L., DAN 55, 536, 757 (1952).

Gesamt für Technische Physik der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, Prag)

E. FREYTAG, G. SCHLEIFER

Probleme bei der Zuchtung aus der Schmelze von Lithiumfluorid-Einkristallen für den Gebrauch im kurzwelligen Ultraviolett

Alkalihalogenid-Einkristalle werden seit langem für optische Zwecke (Prismen und Linsen für Spektralapparate) verwendet. So kann Steinsalz bis zu $1800 \text{ \AA}$ herunter verwendet werden, während Quarz nur bis etwa $2000 \text{ \AA}$ zu verwenden ist. Für das Gebiet von $1100 \text{ \AA}$ bis zu $1800 \text{ \AA}$ können Lithiumfluorid-Einkristalle herangezogen werden, wenn man sie für diesen Wellenlängenbereich in optischer Güte herstellen kann. Darunter müssen jedoch für die spektrale Zerlegung Gitter Verwendung finden.

Die Durchlässigkeit von Kristallen wird im Ultravioletten von zwei Faktoren bestimmt: 1. werden Absorptionsbanden durch Einbau von Verunreinigungen hervorgerufen, 2. verursacht die Mosaikstruktur des Kristalls eine Mische Streuung, die am NaCl und Quarz [1] experimentell gefunden wurde, und die im kurzwelligen Ultraviolett einen Kristall bei den zu verwendenden Schichtdicken unbrauchbar macht. Die Mosaikstruktur des Kristalls kann durch geeignetes Wachstum des Kristalls beeinflußt und optisch günstig gestaltet werden. Hierzu ist von allen diesem Verfahren der Kristall nur über eine kristallographische Fläche wächst und sich der Temperaturgradient sowie die Wachstumsgeschwindigkeit unabhängig voneinander wählen lassen. Jedoch kommen diese Vorteile erst zur Geltung, wenn ein Tiegel verwendet wird, der eine sehr geringe Temperaturleitfähigkeit besitzt [3].

Ein derartiger Tiegel konnte bisher nicht beschafft werden, so daß doch auf einen Platintiegel zurückgegriffen werden mußte. Da somit die Vorteile des STOCKMARGEN-Verfahrens entfallen, wurden die LiF-Einkristalle nach dem NACKEN-KYBOPOLON-Verfahren [2] hergestellt. Die Kristalle waren klein gegenüber der Restschmelze, so daß die Verunreinigungen gemäß ihren Verteilungskoeffizienten gleichmäßig in den Kristall eingebaut wurden. Die spektralanalytische Untersuchung ließ keine Verunreinigungen erkennen.

Lithiumfluorid-Einkristalle sind bisher unter $2000 \text{ \AA}$ optisch nicht systematisch untersucht worden. LECLAND, COMBES und ~~MARTIN~~ [4] untersuchten die verschiedensten künstlichen LiF-Kristalle auf ihre mechanischen und optischen Eigenschaften. Sie geben die Durchlässigkeiten im infraroten Spektralbereich bei $1000 \text{ \AA}$ und im ultravioletten Spektralbereich bis herunter zu $2050 \text{ \AA}$ an.

Die von uns gewachsenen Kristalle wurden von uns mit einem Vakuumgitterspektrographen mit einer Wasserstoffentladung als Lichtquelle auf ihre Durchlässigkeit zwischen $1000 \text{ \AA}$ und $1700 \text{ \AA}$ untersucht. Es zeigte sich, daß die in dem Kristall eingelagerten OH-Gruppen, die in einer Absorptionsbande bei $2,76 \mu$ führen, auch einen Einfluß auf die Durchlässigkeiten im Ultravioletten ausüben. Es

BEITRAG ZUM PROBLEM DER EXO-EMISSION VON FESTKÖRPERN

A. RIGBY

Institut f. techn. Physik der Technisch. A. d. W., Prag

Es sind die Versuchsergebnisse des Studiums der Photoerscheinungen bei verschiedenen bearbeiteten Metallen (Au, Al, Pt) angeführt. Die Metallfolien wurden an der Luft mit UV-Licht bestrahlt und gleichzeitig erwärmt. Die Ergebnisse wurden vom Gesichtspunkt der neueren Kenntnisse über Adsorption, Katalyse und Oxydation diskutiert. Daraus sind Folgerungen gezogen worden, die in manchen Fällen zu Bedenken über die Klärung der Exo-Emissions-Glow-Kurven zu führen scheinen.

К ПРОБЛЕМЕ ЭКЗОЭМИССИИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

А. Собираются результаты исследования фотоэффекта у металлов Au, Al, Pt обработанных различным образом. Фольги из указанных металлов облучались ультрафиолетовым излучением на воздухе и одновременно равномерно нагревались. Результаты обсуждаются с точки зрения современных представлений об адсорбции, катализе и окислении. Отсюда сделаны заключения, которые в некоторых случаях вызывают сомнения о правильности интерпретации температурных зависимостей экзоэмиссии твердых тел.

EINLEITUNG

Der Verfasser hat in [1, 2] darauf hingewiesen, daß man bei der Interpretation der Thermoemissionskurven (Glow-Kurven der Nachemission) bei den Ionenkristallen vorsichtig vorgehen muß. In bestimmten Fällen (besonders bei unverfärbten Proben) könnte es sich nicht um Elektronen, sondern um andere Teilchen handeln. Die im Laboratorium des Verfassers durchgeführten Versuche an einigen Sorten von unverfärbten Ionenkristallen haben gezeigt, daß im Hochtemperaturgebiet (etwa zwischen 500 und 700°K) gut ausgeprägte Maxima an der Glow-Kurve beobachtbar sind und zwar besonders dann, wenn die Oberfläche des gemessenen Kristalls „alt“ war. Diese Maxima waren noch ausgeprägter, wenn die Probe in Wasser, Alkohol usw. gewaschen und dann getrocknet worden war. Bei NaCl und KCl z. B. liegt ein derartiges Maximum um 650°K [1].

Aber auch bei den homeopolaren Stoffen, wie Germanium, haben wir ähnliche Ergebnisse erhalten. Im genannten Falle hat die Thermoemissionskurve mindestens zwei gut ausgeprägte Maxima, die um 450 und 650°K liegen.¹⁾ Abschließend sei noch ein ähnliches Verhalten mancher organischer Stoffe erwähnt.

Der Verfasser hat versucht, diese und weitere Tatsachen durch die Annahme zu erklären, daß an der Kristalloberfläche, die mit einer reaktionsfähigen Gas-

¹⁾ Noch nicht veröffentlicht.

atmosphäre in Berührung steht oder mit einer derartigen Gas- oder Flüssigkeitshaut (Wasserdampf, Alkohol usw.) bedeckt wird, solche Reaktionen verlaufen könnten, bei denen auch andere Teilchen, als Elektronen abspringen. Da sich alles in der Gasfüllung und im Felde des Zählers abspielt, können diese Partikeln ionisiert bzw. als Ionen ins Zählerinnere transportiert und registriert¹⁾ werden (vergl. dazu [3], S. 57).

Ähnliche Vorversuchsergebnisse des Autors bei mit einer Wasserhaut bezogenen Pt-Folien, die Arbeiten von Haxel et al. und besonders die von Geiger [11], die Ergebnisse von Valnev [5] über die Photodesorption von H_2O von Zn und Cd (s. unten) sowie die nachstehenden Arbeiten [6, 7], haben dem Verfasser den Anlaß gegeben, sich mit diesem Problem auch bei anderen Metallen näher zu befassen.

Die vorliegende Mitteilung soll über den ersten Teil der Ergebnisse berichten, die beim Studium der gleichzeitigen Licht- und Wärmeeinwirkung an Au- und Al-Folien gewonnen worden sind. Daraus werden einige Folgerungen für die Deutung der Glow-Kurven der Nachemission gezogen.

DIE VERSUCHSERGEBNISSE

Die Versuche wurden an der vom Autor üblich benutzten Apparatur mit offenem (d. h. an der atmosphärischen Luft arbeitendem) Geiger-Spitzenzähler durchgeführt [8]. Die Probe, die sich im Felde des Zählers befindet (etwa 100 V/cm²), wurde gleichmäßig erwärmt (etwa 2 Grad pro Sek.). Durch den Zähler, der mit einer Zellophanfolie bedeckt war (Absorptionsgrame bei etwa 2100 Å [5]), konnte die Probe mit UV-Licht aus einer Philipslampe bestrahlt werden. Die wirksamen Wellenlängen waren von 2500 Å (6,1 eV) und kürzere. Die Austrittsarbeit von Au liegt zwischen 4,46 und 4,92 eV, die von Al um 2,98 bis 4,36 eV [9, 10]. Die auffallende Lichtintensität ist so gewählt worden, daß die Impulszahl 10⁶ Imp. pro Sek. nicht überschritten hat.

¹⁾ Die Indikation von langsamen Elektronen durch solche Zähler (mitelg. Jang) (Neuerstoff) ist z. B. schon in [4] vorausgesetzt worden.

Dr. B. Surjak hat dem Verfasser mitgeteilt, daß er die Hochtemperaturmaxima ebenfalls beobachtet hat. Er ist der Meinung, daß es sich um Ionen oder sogar um Elektronen handeln könnte.

Prof. J. H. de Boer meint, daß in der Atmosphäre zwischen dem erhitzten Kristall und dem Geiger-Spitzenzähler anscheinend eine Ionisierung stattfindet. Es ist sehr wohl möglich, schreibt er, daß auch Wasserstoffmolekülen beim Erhitzen Ionen abgegeben werden, insbesondere wenn die Feldstärke hoch ist.

Der Verfasser möchte diesen genannten Herren für ihre wertvollen, für ihn sehr nützlichen Briefwechsel nochmals seinen herzlichsten Dank aussprechen.

²⁾ Den Messungen nach, die im Laboratorium von Fr. J. E. Fekertová mittels elektrolytischer Wanne durchgeführt worden sind, ist diese technische Hilfe spricht, und der Verfasser möchte an dieser Stelle nochmals seinen herzlichsten Dank aus-

Abb. 1 gibt das Ergebnis für die frisch mit Stahl abgegratete Au-Folie wieder. Diese Folie wurde während der Messung ständig mit UV-Licht bestrahlt. Man stellt bereits (Kurve a), daß die Impulszahl bei etwa 10 bis 20 Grad oberhalb der Zimmertemperatur abzufallen beginnt (die „Erwärmung“ des Photoeffektes) und bei etwa 300 K minimal ist. Das Sinken ist sowohl von der Temperatur als auch von der Lichtintensität stark abhängig. Bei Zimmertemperatur ist eine Änderung der Impulszahl während einer einige Minuten dauernden Bestrahlung kaum bemerkbar. Demgegenüber, bei der Erwärmung ohne UV-Bestrahlung, gibt es fast keine Impulse bei der sonst benutzten Empfindlichkeit.

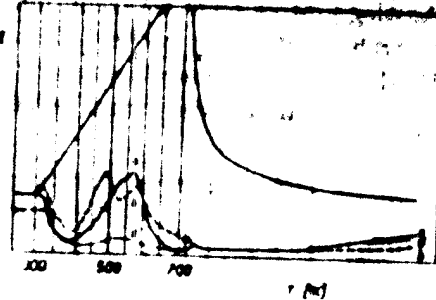


Abb. 1. „Glow-Kurven“ für abgegratete Au-Folien. Kurve a — eine frisch abgegratete Folie; Kurve b — eine andere, nach 24 Stdn. gemessene Folie; Kurve c — Temperaturverlauf; Kurve d — eine zum zweitenmal gemessene Folie. T — Temperaturverlauf; E — Impulszahl in willkür. Einheiten.

Um 370°K fängt die Impulszahl wieder an zu steigen, um zwischen 550 bis 650°K ein Maximum zu erreichen. In einem Falle (die abgegratete Folie wurde erst nach 24 Stunden gemessen, wie die auf der Abb. 2) hat sich noch ein Maximum um 480 K gebildet (Abb. 1, Kurve b). Nach der Ursache des Unterschiedes der Kurven a und b ist vorläufig nicht geforscht worden.

Wurde die beheizte Probe nur bis 370 K bestrahlt und dann im Dunkeln gemessen, dann war das Maximum um 600 K wesentlich kleiner. Bei stoßartiger Bestrahlung (12 Sek. Einstrahlung, 12 Sek. Dunkelpause) erhält man den in Abb. 3 wiedergegebenen Verlauf. Das Hochtemperatur-Maximum scheint nicht vorhanden zu sein, die maximale Impulszahl ist bereits unterhalb 300°K erreicht worden (wie in der Abb. 1, Kurve b).

Nach dem Ausschalten der Heizung um 700°K steigt die Impulszahl bei selbständig abnehmender Temperatur (Abb. 1, Kurve c) wieder an, um bei

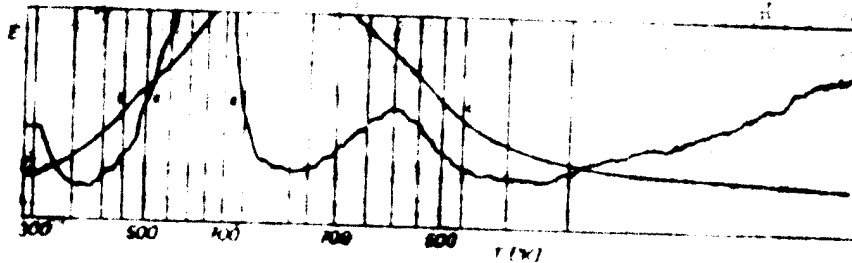


Abb. 2. „Glow-Kurven“ für eine frisch abgegratete Au-Folie (Kurve a). Kurve c — Temperaturverlauf

A. Bohun

etwa 500°K ein kleines Maximum zu erreichen. Wurde die Temperaturabnahme reguliert (die Geschwindigkeit betrug ebenfalls 2 Grad pro Sek.), dann war dieses Maximum wesentlich größer (etwa halb so groß wie bei der Erwärmung) und lag um 600°K (Abb. 2). Beim weiteren Sinken der Temperatur durchläuft die Glow-Kurve ein Minimum. Nachher steigt die Impulszahl fortwährend an, bis sie bei Zimmertemperatur minimal den Ausgangswert erreicht. Diesen Anstieg gibt es ohne UV-Bestrahlung (im Dunkeln) nicht. Bei der stoßartig bestrahlten Probe ist er ebenfalls kaum bemerkbar. Aber beim Einstrahlen des UV-Lichtes bei Zimmertemperatur wird die Impulszahl gleich wieder so groß, wie sie am Anfang des Versuches war.

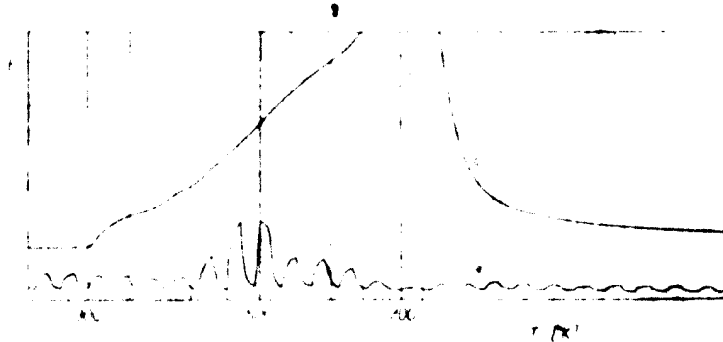


Abb. 3. „Glow-Kurve“ für eine stoßartig bestrahlte Au-Folie. Bezeichnungen wie in Abb. 2.

Bei ständiger Bestrahlung kann man die ganze Kurve auf der Abb. 1 evtl. 3 rein qualitativ kurz folgendermaßen beschreiben: der Kurvenanteil bei sinkender Temperatur ist ein Spiegelbild des Kurvenanteils bei steigender Temperatur.

Hält man die Temperatur auf 600°K konstant und beleuchtet fortwährend mit UV-Licht, dann erniedrigt sich die Impulszahl mit der Zeit. Die Form der Senkungskurve ist noch nicht untersucht worden.

Die Kurve d auf der Abb. 1 gehört einer Folie an, die zum zweitenmal gemessen (d. h. erwärmt und bestrahlt) worden ist. Daraus ist ersichtlich, daß das Hochtemperatur Maximum wesentlich niedriger als bei der Kurve a ist und daß es zu den niedrigeren Temperaturen hin verschoben wird. Bei der ersten Erwärmung hat sich anscheinend ein irreversibler Prozeß abgespielt, dessen Natur weiter unten diskutiert werden wird.

Die mehrmals derart gemessene Au-Folie (also mit dickerer Oxydschicht) wurde bei Zimmertemperatur mit ungefiltertem UV-Licht aus einer Philips-Lampe etwa 1,5 Stunden bestrahlt. Bei der von uns benutzten Folienfläche (etwa 4 mm²) und Meßempfindlichkeit ist bei der Erwärmung ohne UV-Bestrahlung eine nur sehr schwache „Emission“ beobachtet worden. Bei der

Beitrag zum Problem der Röntgen-Emission von Festkörpern

abgekratzten Au-Folie, die 7 Min. einer Glühentladung ausgesetzt worden war, war der Nachstrom größer, mit einem breiten Maximum um 800°K (von 600 bis 850°K) und einem angedeuteten Maximum um 370°K . K. Seeger [11] u. a. haben, bei einer geschmugelten und vor der Messung mit UV-Licht bestrahlten oder einer Glühentladung ausgesetzten Au-Folie drei Röntgenmaxima erhalten. Zwei von diesen liegen um 120 und 300 bis 330°C , also etwa wie die auf der Abb. 1, Kurve b, das dritte befindet sich bei niedriger Temperatur (um 75°C). Die Höhe des letztgenannten Maximums war stark vom Oxydationsgrad der Folie abhängig.

Eine Au-Folie, die in Königswasser getaucht und mit destilliertem Wasser abgewaschen und dann z. B. mit Filterpapier abgetrocknet worden war, hat sich etwas anders verhalten als die abgekratzte. Erstens scheint das Maximum im Verhältnis zum Photoeffekt bei Raumtemperatur wesentlich größer zu sein und zweitens steigt die Impulszahl nach der Abkühlung bis auf die Höhe des Maximums (also nicht nur auf die Höhe des ursprünglichen Photoeffektes) an.

Bei Au-Folien mit alten Oberflächen unbekannter Historie erhält man ebenfalls ein Maximum im Hochtemperaturgebiet (Abb. 4). Bei der Abkühlung verhält sich so eine Folie von einer abgekratzten wesentlich unterschiedlich. Um 500°K gibt es kein Maximum. Nach dem Ausschalten der Heizung steigt zwar die Impulszahl rasch an, aber dieses rasche Ansteigen geht in eine allmählichere Zunahme über, ohne ein Maximum zu überschreiten.

Bei einer derartigen zum zweitenmal gemessenen Au-Folie ist das Maximum klein und verschoben, wie im Falle auf der Abb. 1, Kurve d.

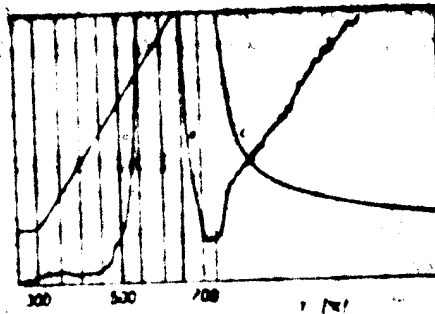


Abb. 4. „Glow-Kurve“ für eine Au-Folie mit „alter“ Oberfläche. Beschriftungen wie in Abb. 2.

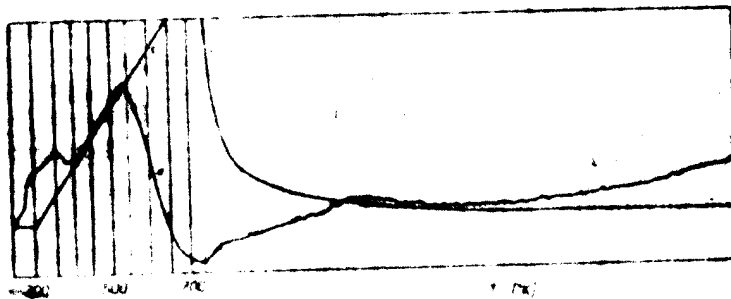


Abb. 5. „Glow-Kurve“ für eine in Wasser abgewaschene Au-Folie. Beschriftungen wie in Abb. 2.

1. Beken

Wurde die bereits viermal genommene As-Folie mit alter Oberfläche wieder getaucht und nach dem Abtrocknen zum fünftenmal gemessen (d. h. getrocknet und erwärmt), dann gelangt man zu dem in Abb. 5. wiedergegebenen Ergebnis. Die „Ermüdung“ ist klein, der Kurvenverlauf bei der Abkühlung ist ähnlich dem in Fig. 4 gezeigten.

Bei den Al-Folien mit abgekratzter Oberfläche ähneln die Verläufe der „Glow-Kurven“ den in Abb. 4 wiedergegeben (besonders was das Maximum um 500°K bei der Abkühlung betrifft). Eine eloxierte Al-Folie zeigte im Mittel Ergebnis keine wesentlichen Unterschiede gegenüber der abgekratzten.

DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Beim Kontakt oder bei der Beladung der Festkörperoberfläche mit einem reaktionsfähigen Gas und je nach der Temperatur des Festkörpers können sich verschiedene Prozesse abspielen.

Bei der „Ermüdung“ und „Erholung“ des Photoeffektes der Metalle im Sinne Pohl und Pringsheims ([12], S. 75) kann man es ebenfalls mit recht verwickelten Erscheinungen zu tun haben. Die grundlegenden Versuchsergebnisse und Gedanken zu deren Klärung sind von Hallwachs mit seinen Schülern und von einer ganzen Reihe weiterer Forscher erbracht worden (vergl. [1] und [12]). Sie haben bewiesen, daß die Ermüdung durch allmähliche Beladung der Oberfläche mit einer Gashaut verursacht wird. Je elektronegativer das adsorbierte Gas ist, desto stärker vermindert seine Schicht mehr und mehr die Zahl der austretenden Elektronen ([12], S. 79). Die Wasserhaut soll den Photoeffekt unterstützen. Göttsch und Speer [13] geben ebenfalls an, daß eine höhere Ausbeute der Sekundäremission durch eine positive Dipolschicht verursacht wird, die in den Außenraum zeigt, und aus adsorbierten Wassermolekülen einer monomolekularen Schicht gebildet ist. Dadurch stellt die Austrittsarbeit des Metalls herabgesetzt werden. Die Bildung bzw. die Funktion, die Natur usw. der Gaschicht gehören zu den bei weitem noch nicht gelösten Problemen der Adsorption, Desorption, Katalyse u. a.

Die in dem hier betrachteten Fall sich abspielenden Prozesse läßt man nach Terenin [6, 7] folgendermaßen formulieren: a) eine Photoadsorption des Gases unter dem Einfluß von im Festkörper absorbiertem Licht; b) eine Photodesorption unveränderter adsorbierter Gas-moleküle; c) eine Photolyse der adsorbierten Moleküle oder oberflächlichen Verbindungen; d) eine Photoreaktion der belichteten Oberfläche mit den adsorbierten Molekülen.

In unserem Fall muß man noch mit dem Einfluß der Temperatur rechnen (vergl. dazu [3], S. 21 u. f.).

Beitrag zum Problem der Adsorption von Wasser

Es wurde (l. c.) festgestellt, daß diese Prozesse im allgemeinen reversibler sind als die recht schwierige Aufgabe sein kann. Dies sei an einigen für physikalisch-chemische Fragen wichtigen Beispielen illustriert.

An reinen Metalloberflächen soll Wasser (ebenso wie die organischen Stoffe) in mono- höchstens bimolekularer Schicht adsorbiert werden (l. c. S. 27). An der kontaminierten Fläche kann die Wasserschicht dicker sein (27). Das Wassermolekül soll an den Metallen mittels Sauerstoffs (7), an den Halbleitern verunreinigte Wassermoleküle (14) adsorbiert sein. Elton (16) ist dagegen der Meinung, daß die Wassermoleküle an den Metallen schon im dissoziierten Zustande, nämlich als H und OH, adsorbiert sein sollten. An den Ionokristallen können sie sogar als OH^- adsorbiert werden (3). Valnev (5) setzt bei dem Metall Zn und Cd (vergl. (18)) voraus, daß erst bei der UV-Strahlung die Photodissoziation des H_2O in H und OH zustande kommt. Der Wasserstoff diffundiert ins Metallinnere, OH photodesorbiert. Im freien Zustande ist zu dieser Dissoziation die Aktivationsenergie 5,1 eV nötig (17, S. 29). Im Gegensatz zu Winch (18), der die Ermüdung des Photoeffektes an Zn studiert hat, ist Valnev der Meinung, daß die Photoemission zwar die Desorption des Gases begleitet, aber beide Erscheinungen doch unabhängig voneinander verlaufen. Gulbransen und Copan (19) setzen voraus, daß die Dissoziation von H_2O in H und OH^- an Fe bei etwa 400°C eintreten könnte, wobei Wasserstoff ins Metallinnere hineindiffundiert.

Und nun kehren wir zu unseren Versuchsergebnissen zurück. Die Diskussion der Glow-Kurve an den Fig. 1 und 2 wird in zwei Teilen durchgeführt werden: a) der einkende und ansteigende Abschnitt der Glow-Kurve, b) das Hochstadium der Kurve.

Wie es Feld und Pringsheim (l. c. Kap. 8) erklären die Reversibilität der Ermüdung des Photoeffektes und seine Erholung im Dunkeln bei konstanter Temperatur durch das Entstehen und Verschwinden einer elektrischen Doppelschicht, die so gerichtet ist, daß ihr Feld den Austritt der Photoelektronen in das Gasraum erschwert. Die Wirkung dieser Schicht soll von der Belichtung abhängen, mit deren Dauer zunehmen, und im Dunkeln infolge des allmählichen Abflusses durch Leitung wieder abklaffen (l. c. S. 60).

Wie es sich zeigt, scheint das Abklaffen der Impulszahl zwischen 310 bis 320°K für 200°K ein reversibler Prozeß zu sein. Dessen Verlauf wiederholt sich beim folgenden Messen, wenn nur die Probe fortwährend mit UV bestrahlt wird. Bei sinkender Temperatur steigt die Impulszahl nur bei ständiger Einstrahlung des UV-Lichtes an. Im Dunkeln steigt sie nicht an. Bei Zimmertemperatur springt sie auf den ursprünglichen (bzw. höheren) Wert erst bei UV-Unterbrechung.

Die oben behandelten Veränderungen der Impulszahl zwischen 200°K können wahrscheinlich in Verbindung gesetzt werden mit den folgenden Daten:

A. Böker

von Terenin skizzierten Prozessen (s. oben), die die Temperatur in bekannter Weise beeinflusst (vergl. z. B. [3], S. 21, Gl. 1 bis 3; s. auch [11], S. 161).⁹⁾

Ad b): Das Hochtemperatur-Maximum. Zunächst die kurze Zusammenfassung seiner Eigenschaften.

Dieses Maximum erscheint bei den abgekratzten ebenso wie bei den „alten“ Oberflächen der Metalle, jedoch nur während des Temperaturanstieges. Bei sinkender Temperatur erhält man es nur bei den abgekratzten Flächen. Aber auch bei diesen ist es bei der zweiten Messung derselben Folie viel kleiner als beim ersten Mal (vergl. Abb. 1, Kurven a und b). Wie oben erwähnt wurde, könnte dieses Verhalten durch den Verlauf eines irreversiblen Prozesses erklärt werden, z. B. könnte man an die teilweise Bedeckung der Oberfläche mit der Oxydschicht denken. Den neueren Arbeiten über Oxydation nach bildet sich, mindestens in den ersten Stadien, ~~keine~~ ^{keine} zusammenhängende Oxydschicht, sondern nur Oxydpartikel, die punktförmig an der Oberfläche verteilt sind. Die Ursache ist noch nicht klar. Die Hauptrolle sollen aktive Zentren spielen, z. B. Endpunkte der Versetzungslinien mit geeignetem Burgers-Vektor, Inklusionen usw. [19, 21]. Die Oxydschicht an Au haben Šišakov et al. [22] elektronengraphisch bewiesen. Sie beträgt bei 400°C etwa 15 Å d. h. S. 96.

Zum Schluß sollte die Hauptfrage beantwortet werden, welche Faktoren das Entstehen des Hochtemperatur-Maximums bzw. einiger weiterer auch bei höheren Temperaturen vorfindender Maxima verursachen. Sind es Ionen (und welcher Sorte — O^- , OH^- usw.) oder Elektronen? Schon K. Seeger hat in einer Arbeit [11] die Vermutung ausgesprochen, daß die höheren Maxima der thermostimulierten Nachemission mit adsorbiertem Wasserstoff zusammenhängen könnten. Der Verfasser ist der Ansicht, daß jede heutige Antwort im Rahmen der Hypothesen bleiben müßte. Es ist jedoch nötig, die Ergebnisse der darauf zielenden Versuche, die noch im Gange sind, abzuwarten.

SCHLUSSBEMERKUNGEN

Die oben angeführten Versuchsergebnisse und Erwägungen, ebenso wie das Auftreten von mindestens zwei Maxima beim Erwärmen der unbestrahlten, bloß mit Wasser bedeckten ZnO-Pulver und weiteren Stoffe, sind als erster Teil des Studiums der Erscheinungen anzusehen, die sich an unverfärbten, im

⁹⁾ Von Terenin selbst wird ausserdem auch die Vermeidung des Photoeffektes durch Einstrahlung in die *F*-Zentren beim gleichmäßigen Erhitzen des Alkalihalogenid-Kristalls überprüft worden, was sich als rasches Absinken unmittelbar oberhalb der Zimmertemperatur (20°C) oberhalb 300 K ist der NaCl-Kristall noch verfärbt, es kann also mit dem Photoeffekt aus den *F*-Zentren gerechnet werden.

¹⁰⁾ Den Grund für das Entstehen eines Maximums der Ausbeute einer katalytischen Reaktion gibt z. B. Eucken [23] an.

Beitrag zum Problem der Ionen-Emission von Festkörpern

Es geht mit einem reaktionsfähigen Gas sich befindlichen Stoffen abspielen. Nach den bisherigen Ergebnissen zeigen, daß in manchen Fällen ein berechtigtes Bedenken entstehen kann, welche Teilchen eigentlich für die Träger der beobachteten Erscheinung gehalten werden sollten (Elektronen oder andere Teilchen?). Die heutigen Ergebnisse reichen nicht aus, diese Unsicherheit einwandfrei zu beseitigen. Dies kann nur durch experimentelle Feststellung der Teilchenart (z. B. durch Bestimmung von e/m) geschehen.

Ich möchte auch an dieser Stelle meinen besten Dank Frau K. Listoňová aussprechen für die mit großer Sorgfältigkeit durchgeführten Versuchsreihen und K. Huml für die Hilfe bei der Bearbeitung der Versuchsergebnisse.

Münchengasse am 26. 4. 1961

Literaturverzeichnis

- [1] Bohun A., Dolejší J., Kaderka M., Kantůrek J., Kunzlová I., Lóbl M., Tráka J.: Rep. Intern. Conf. Sem. Phys., Prague 1960
- [2] Bohun A., Vindušková O.: Czech. J. Phys. B 11 (1961), 843.
- [3] Volkenštejn E. E.: Elektronnaya teorija kataliza na poluprovodnikach, GIFML, Moskau 1960.
- [4] Gudden B.: Lichtelektrische Erscheinungen, Springer, Berlin 1928
- [5] Valney P. E.: ZPECh. 30 (1956), 1308
- [6] Torenin A. N.: Problemy kinetiki i kataliza 8 (1965), 17.
- [7] Torenin A. N.: Diss. Farad. Soc. 28 (1959), 28
- [8] Bohun A.: Čas. fys. 5 (1965), 75; Czech. J. Phys. 5 (1965), 224.
- [9] Hughes A. L., DuBridge L. A.: Photoelectric Phenomena, McGraw-Hill Book Co., N. Y.-London 1932, 75
- [10] Handbook of Chem. and Phys., 37th Edit., 1955 - 1956, 2344
- [11] Seeger K.: Z. f. Phys. 135 (1953), 152
- [12] Pohl R., Pringsheim P.: Die lichtelektr. Erscheinungen, Vieweg u. S., Braunschweig 1914.
- [13] Gobrecht H., Speiser F.: Z. f. Phys. 135 (1953), 331.
- [14] De Boer J. H.: Elektronenemission und Adsorptionsercheinungen, Barth, Leipzig 1957, 33; Advances in Catal. 9 (1957), 131.
- [15] Bowden F. P., Throssel W. R.: Proc. Roy. Soc. A 260 (1961), 297.
- [16] Bohun A. M.: Diss. Farad. Soc. 28 (1960), 74.
- [17] Gerasimov Y. N.: Svoebuznyje izdaniya Inst. AN, Moskau 1960.
- [18] Gerasimov Y. N.: Pr. Phys. Rev. 25 (1960), 601.
- [19] Gerasimov Y. N., Copan T. P.: Diss. Farad. Soc. 28 (1960), 220.
- [20] Bohun A.: Čas. fys. 4 (1964), 427; Czech. J. Phys. 5 (1965), 64.
- [21] Bassett G. A., Menthner J. W., Pashley D. W.: Diss. Farad. Soc. 28 (1960), 7.
- [22] Šišakov N. A., Andrejeva V. V., Andrušenko N. K.: Strojenije i mechanizm obrazovanija oknych plenok na metallich, Izd. AN, Moskau 1959.
- [23] Eucken A., Wicke E.: Grundriß der physik. Chemie, Geest und Portig, Leipzig 1955, 646.

ELEKTRONENEMISSION BEI NaCl-KRISTALLEN NACH DEM ELEKTRONENBESCHUSS

ЭМИССИЯ ЭЛЕКТРОНОВ ИЗ КРИСТАЛЛОВ NaCl
ПОСЛЕ БОМБАРДИРОВКИ ЭЛЕКТРОНАМИ

Yoshida und Ikeda haben festgestellt [1], in welcher Weise die Farbe des durch Elektronenbombardement erregten NaCl-Kristalls von dessen Temperatur, von der Intensität des Primärstrahles und von der Energie der Primärelektronen V_0 abhängig ist. Beispielsweise bei Energien höher als 13 kV verfärbt sich der Kristall blau bis violett, d. h. die Absorptionsbande liegt zwischen 5500 und 7500 Å. Bei niedrigeren Energien wird der Kristall gelb. Die gelbe Verfärbung ist durch die Anwesenheit von F -Zentren (Absorptionsbande um 4650 Å) hervorgerufen. Die blaue Farbe kann den genannten Autoren nach zwei Ursachen haben: die Aggregate von überschüssigen Na-Atomen (sogenannte „Vorgänger“ — precursors — von Kolloidnatrium) oder die Kolloide. Mit der Kolloidbildung beim Elektronenbeschuss der NaCl-Kristalle haben sich z. B. Bruining und de Boer beschäftigt [2].

Die erwähnten und einige weitere Erscheinungen sind ebenfalls in unserem Laboratorium beobachtet worden. Die Absorptionskurve eines blauen Kristalls zeigt Abb. 1. Wie ersichtlich, liegt die Absorptionsbande um 5700 Å, wo Satalov die X -Bande beobachtet hat. Er schreibt sie zwei benachbarten F -Zentren zu, d. h. den sogenannten $F_1(R_1)$ Zentren. Die verfärbte Dicke d (in μ) kann man berechnen aus der Beziehung von Sulman und Gel [3]: $d = 0,055 \cdot V_0^{1/2}$. In unserem Falle für $V_0 = 13$ kV ist d gleich $4,2 \mu$.

Die Thermoemissions- und Thermolumineszenzkurven des blau verfärbten NaCl-Kristalls zeigt Abb. 2. Das Thermoemissionsmaximum liegt oberhalb 600°K . Erst in diesem Temperaturgebiet verliert der Kristall seine blaue Farbe. Bei der Entfärbung des gelben Kristalls liegt das Thermoemissionsmaximum bekanntlich bei niedriger Temperatur (um 570°K). Der Kristall mit den Kolloiden entfärbt sich bei wesentlich höheren Temperaturen (oberhalb 750°K , vergl. Abb. 2), wobei die Kolloide zerfallen (vergl. auch [4]).

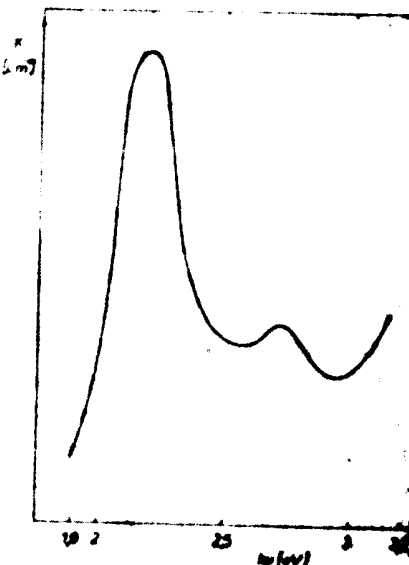


Abb. 1. Absorptionskurve bei blauem NaCl-Kristall (K — Absorptionskoeffizient in w. E.).

Письма в редакцию

und [1]). Im Zusammenhang mit dem manchmal auftretenden Maximum um 650°K [5] machen wir auf die de Boersche „Dampfhydrolyse“ aufmerksam.

Wird der blaue gleichmäßig erhitze Kristall gleichzeitig durch Schott-Filter BG 12 (maximale Durchlässigkeit um $4200 \text{ \AA}$) belichtet, vergrößert sich die Emissionsintensität gegenüber der im Dunkeln gemessenen wesentlich.

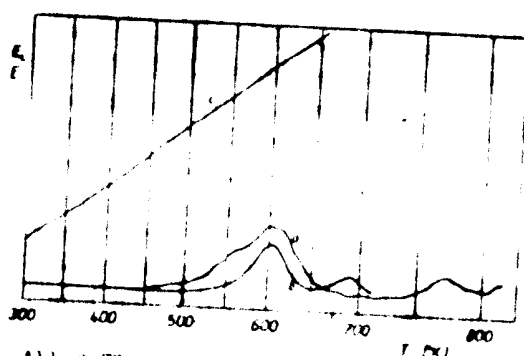


Abb. 2. Thermolumineszenz (Kurve a) und Thermolumineszenz (Kurve b) bei hauptsächlich blauem NaCl-Kristall, Kurve c Temperaturverlauf (E, E_1 — Thermolumineszenzintensität in $\text{W} \cdot \text{K}^{-1}$).

schon Tartakovsky beobachtet [6]. Seine daraus gezogene Folgerung, daß die Austrittsarbeit von NaCl-Kristallen größer als $1,5 \text{ eV}$ ist, steht nicht im Einklang zu unseren und fremden Ergebnissen. Bei diesem Stoff muß sie kleiner sein als z. B. bei Na, wo sie etwa den angegebenen Wert erreicht, wie an anderer Stelle gezeigt werden wird.

Aus dem Vergleich der erwähnten Eigenschaften der „blauen“ Zentren mit denen der von Matsumoto für die F_2 -Zentren verlangten könnte man schließen, daß Thermolumineszenzmaximum oberhalb 600 K dieser Zentrenart zugehörig sein sollte. Yoshida und Ikeda (l. c.) nach sollten dagegen bei diesen Temperaturen die „Vorgänger“ zerfallen. Zur Klärung dieser Fragen werden weitere Versuche mit unserer Komplexmethode durchgeführt.

Wir danken herzlichst B. Rozsypal und K. Lisoňová für die sorgfältige Durchführung des Kristallfärbens und der Versuchsreihen.

Eingegangen am 12. 12. 1960

A. BOHNE, O. VINDROVSKÝ
Inst. techn. Physik der Tschechoslowakei
A. d. W. Prag

Letters to the Editor

Literaturverzeichnis

- [1] Yoshida S., Ikeda T.: J. Phys. Soc. Jap. 14 (1959), 473.
- [2] Bruining H., de Boer H.: Physica 6 (1939), 823.
- [3] Sulman A. R., Gel E. P.: FTF 2 (1940), 534.
- [4] Mollup K.: Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, S. 254 (1932).
- [5] Rohus A., Dolej H. J. et al.: Ref. Int. Halbleitertagung, Prag 1960, 753.
- [6] Tartakovskij P.: Vnutrenij fotoeffekt v diode. GITTL, M.-L. 1940, S. 94.
- [7] Mott N. F.: Semiconducting materials, Proc. Conf. Univ. Reading, London 1961 (zit. nach russ. Übersetz., IIL, M. 1964, S. 6).

DER EINFLUSS DER BEIMENGUNGEN VON ELEMENTEN DER II. GRUPPE AUF DIE THERMOLUMINESZENZ VON DURCH KUPFER UND SILBER AKTIVIERTEN NATRIUM- CHLORID-KRISTALLEN

J. Dolanský

Inst. f. techn. Physik der Techn. Sch. A. d. W., Prag

Der Artikel faßt die Versuchsergebnisse über den Einfluß von Beimengungen der II. Gruppe auf die spektrale Zusammensetzung der Thermolumineszenz von durch Kupfer oder Silber aktivierten Natriumchlorid Kristallen zusammen. Ferner werden die Veränderungen angeführt, die in der spektralen Zusammensetzung dieser Lumineszenz als Folgeerscheinung einer Temperung der untersuchten Kristalle eintreten.

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ ЭЛЕМЕНТОВ II ГРУППЫ НА ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ КРИСТАЛЛОВ NaCl, АКТИВИРОВАННЫХ МЕДЬЮ И СЕРЕБРОМ

Статья обобщает экспериментальные результаты о влиянии примесей II группы на спектральное распределение термолуминесценции кристаллов NaCl, активированных медью или серебром. Далее, указывается на изменения, которые происходят в спектральном распределении термолуминесценции в результате температурной обработки изучаемых кристаллов.

EINLEITUNG

Im Verlaufe des Studiums der physikalischen Eigenschaften der Kristalle NaCl:Ca und NaCl:Cl mit dem Ziel, das Wesen der verschiedenen Arten der Farb- und Lumineszenzcentren und den Mechanismus deren Bildung zu klären, zeigte es sich als zweckmäßig, auch den Einfluß der Beimengungen von Elementen der II. Gruppe auf die Lumineszenzeigenschaften von durch Kupfer oder Silber aktivierten Natriumchlorid-Kristallen zu untersuchen.

Den Einfluß der Anwesenheit von Ca^{++} - und Sr^{++} -Ionen, deren Konzentration und den Einfluß der Temperatur auf den Verlauf der integralen Thermolumineszenz von photochemisch gefärbten Kristallen von NaCl:Ag untersuchte M. L. Kac [1]. Die einzelnen Maxima der Thermolumineszenzkurve schreibt er einerseits F- und M-Zentren zu, andererseits inaktiven Beimengungen von Ca und Sr. Weiter führt er an, daß diese Beimengungen eine Steigerung der Akkumulationsfähigkeit des Phosphors NaCl:Ag hervorrufen.

An die Lösung der oben gestellten Aufgabe wurde derart herangegangen, daß a) die spektrale Zusammensetzung der Thermolumineszenz verfügbarer NaCl-Kristalle mit Beimengungen von Cu, gegebenenfalls von Ag untersucht wurde.

Beilage I. J. Delpe. Der Einfluß der Beimengungen von Elementen der II. Gruppe auf die Thermolumineszenz von durch Kupfer und Silber aktivierten Natriumchloridkristallen (siehe S. 572)

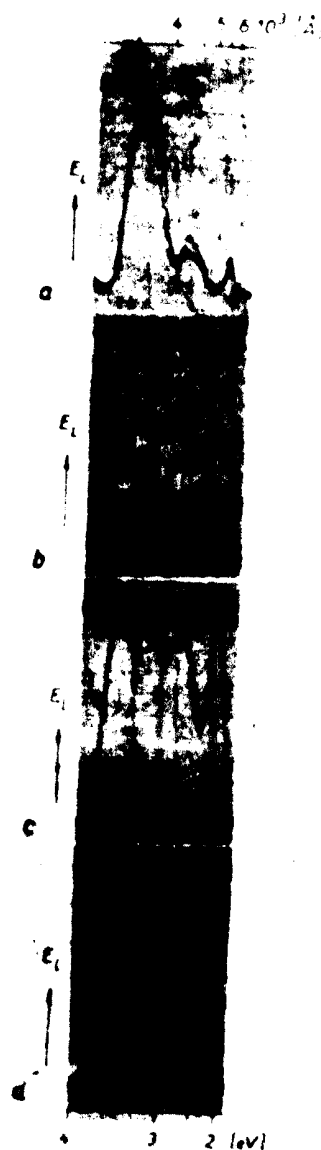


Abb. 1. Photometerkurven der Spektren der Thermolumineszenz von mit Kupfer aktivierten Natriumchlorid-Kristallen, nach der ersten und zweiten Röntgenbestrahlung (vollständige und teilweise Linderung).
 a) NaCl-Cu; b) NaCl-Cu, Ca;
 c) NaCl-Cu, Sr; d) NaCl-Cu, Cl.

Czech. J. Phys. B 11 (1961)

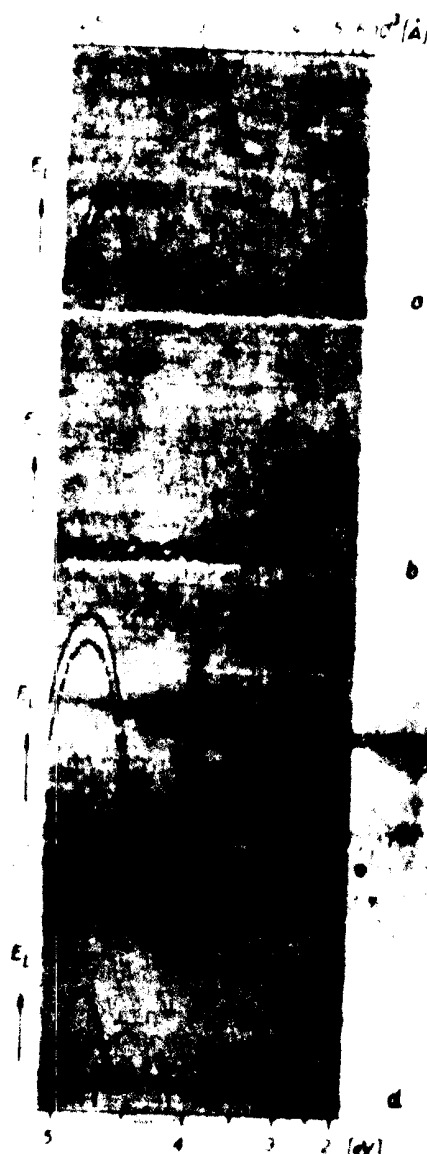


Abb. 2. Photometerkurven der Spektren der Thermolumineszenz von mit Silber aktivierten Natriumchlorid-Kristallen, nach der ersten und zweiten Röntgenbestrahlung (vollständige und teilweise Linderung).
 a) NaCl-Ag; b) NaCl-Ag, Ca;
 c) NaCl-Ag, Sr; d) NaCl-Ag, Cl.

616a

Der Einfluß der Beimengungen von Elementen der II. Gruppe ...

Der Einfluß der Beimengungen von Ca, Sr und Cd auf diese spektrale Zusammensetzung verfolgt wurde und es festgestellt wurde, welche Änderungen diese infolge der Temperung erfährt.

DIE VERWENDETEN STOFFE UND MEßMETHODEN

Als Versuchsstoffe wurden Kristalle von NaCl mit Beimengungen von Cu, Ag, Cu + Ca, Cu + Sr, Cu + Cd, Ag + Ca, Ag + Sr und Ag + Cd verwendet.

Die Kristalle wurden von der von M. Lichl geleiteten Gruppe nach der Methode von Kyropoulos durch Ziehen aus der Schmelze an der Luft hergestellt. Die Konzentration der Beimengungen in den gemessenen Kristallen bestimmte J. Trnka photographisch. Die Temperung der Proben erfolgte durch Erhitzen auf 620 K vor der ersten Messung.

Die Kristalle mit den Abmessungen von ungefähr $3 \times 5 \times 0,7$ mm wurden durch Röntgenbestrahlung (Röntgenrohr AEG 20T, 50 kV, 30 mA, Berylliumfenster, Probe in der Fokussierung von 4 cm vom Brennpunkt angebracht) von 10 Minuten Dauer bei Raumtemperatur gefolgt.

Die integrale Thermolumineszenz wurde durch gleichmäßiges Erhitzen der Probe im Temperaturbereich von 300 bis 620 K erzeugt. Das Thermolumineszenzspektrum wurde photographisch mit der in [2] beschriebenen Vorrichtung registriert, wo auch das Photomaterial angeführt wird. Der Spektralbereich wurde durch den verwendeten Spektrograph und die Spektralempfindlichkeit des Photomaterials auf den ultravioletten und sichtbaren Bereich beschränkt. Auf die einzelnen Aufnahmen wurde das Spektrum von 10 bis 30 Proben je nach der Intensität der Lumineszenz exponiert. Diese Aufnahmen wurden mit dem Mollachs Registrierphotometer photometriert. Die Spaltbreite des Photometers war für alle Aufnahmen die gleiche.

DIE VERSUCHSERGEBNISSE UND DEREN ANALYSE

Die spektrale Zusammensetzung der Thermolumineszenz der untersuchten Kristalle ist aus den Photometerkurven in den Abb. 1a, d und 2a, d ersichtlich. Jede dieser Abbildungen zeigt die Kurven der spektralen Zusammensetzung der Lumineszenz der Proben nach der ersten und zweiten Röntgenbestrahlung (volle und unterbrochene Linie). Außerdem ist stets das Vergleichsspektrum einer Quecksilberdampfentladungslampe (Philora) registriert.

Die Meßergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt. In diesen sind die Beimengungskonzentrationen (mol % in der Schmelze und mol % im Kristall), die Maximalwerte der Emissionsbanden (λ_{max} und λ_{max} in eV) der Thermolumineszenz der zum ersten und zum zweiten Mal bestrahlten Kristalle und das Intensitätsverhältnis dieser Banden (I_1/I_2) angegeben. Die Tabelle 1

1) Beide Abbildungen betreffen sich in der Hinsicht, daß die Kurven

J. Dolejš

Tab. 2
Ausmaß und Verhältnis der Intensitäten der Emissionsbanden der Thermolumineszenz von
Kristallen NaCl : Cu und NaCl : Ag

Reinigung	Konzentration mol%		1. Bestr.		2. Bestr.		E_{L_2}/E_{L_1}
	in der Schmelze	im Kristall	λ (Å)	λ (eV)	λ (Å)	λ (eV)	
Cu	0,1	$2 \cdot 10^{-2}$	3620	3,43	3600	3,44	0,90
			4430	2,80	4430	2,80	1,50
			5700	2,17	5700	2,17	0,50
			6200	2,00	6200	2,00	0,50
Ag	0,1	$3 \cdot 10^{-2}$	2580	4,80	2580	4,80	0,79
			4320	2,87	4320	2,87	0,72
			5700	2,17	5700	2,17	0,30
			6200	2,00	6200	2,00	0,40

enthält die an den Proben von NaCl mit Beimengungen von Elementen der I. Gruppe gemessenen Werte. Die Werte für die Proben von NaCl mit Beimengungen von stets einem Element aus der I. Gruppe und einem zweiten aus der II. Gruppe befinden sich in der Tabelle 2.

Durch Analyse der erhaltenen experimentellen Angaben gelangen wir zu folgenden Ergebnissen:

Einfluß der Elemente der II. Gruppe auf das Auftreten von Emissionsbanden der Thermolumineszenz

Im Thermolumineszenzspektrum der Kristalle von NaCl : Cu und NaCl : Ag sind am stärksten ausgeprägt die Banden um 3620 Å resp. 2580 Å, welche den Rekombinationen von Leitfähigkeitselektronen mit Ionen des Aktivators zugeschrieben werden. Eine weitere Emissionsbande bei 4300 - 4400 Å sollte nach [3] durch Rekombination der Elektronen mit den Lochzentren V_2 entstehen, eine Bande um 5700 Å durch strahlendes Anhaften von Elektronen an Vakanzen bei der Bildung der R Zentren [4]. Es ist bisher noch nicht ganz klar, in welchem Ausmaße die Lumineszenzvorgänge, ebenso wie die übrigen Prozesse, durch Anwesenheit von Sauerstoff im Kristall beeinflusst werden [5, 6].

In der Thermolumineszenz von verfärbten Kristallen NaCl : Cu und NaCl : Ag mit einer Beimengung von Calcium und Strontium tritt neben den oben angeführten Emissionsbanden eine Bande um 5180 Å auf, die gewöhnlich einer strahlenden Rekombination von Leitfähigkeitselektronen mit den Lochzentren L_1 zugeschrieben wird (vergl. z. B. [7]). Die Wellenlängen der Aktivatoren — 3620 Å für Kupfer und 2580 Å für Silber — sind in allen Fällen ausgeprägt, selbst beim Kristall von NaCl : Ag, Ca, wo durch den Einfluß des Calciums die Bande um 2580 Å fehlt. Es ist jedoch erforderlich, die Thermolumineszenz dieser Kristalle bei niedrigen Temperaturen nachzumessen.

Der Einfluß der Beimengungen von Elementen der II. Gruppe ...

Tab. 2
 Messung und Verhältnis der Intensitäten der Kristallleuchtbanden der Thermolumineszenz
 von Kristallen NaCl mit Beimengungen von Elementen der II. Gruppe

Beimengung	Konzentration mol %		1. Bestr.		2. Bestr.		E_{L_2}/E_{L_1}
	in der Schmelze	im Kristall	λ (Å)	λ (eV)	λ (Å)	λ (eV)	
Cu	0,1	$1 \cdot 10^{-3}$	3740	3,31	3740	3,31	1,00
	0,5	$3 \cdot 10^{-3}$	4580	2,72	4580	2,72	1,12
			5180	2,40	5180	2,40	1,13
			5900	2,21	5900	2,21	1,16
			6230	1,99	6230	1,99	1,00
Cu Br	0,1	$1 \cdot 10^{-3}$	3650	3,40	3650	3,40	0,99
	0,5	$4 \cdot 10^{-3}$	4360	2,84	4360	2,84	1,00
			5180	2,40	5180	2,40	1,08
			5900	2,21	5900	2,21	1,00
			6230	1,99	6230	1,99	1,56
Cu Cd	0,1	$1 \cdot 10^{-3}$	3630	3,42			0
	0,1	$2 \cdot 10^{-3}$	4480	2,76			0
			5770	2,15			0
Ag Ca	0,1	$3 \cdot 10^{-3}$	4400	2,80			0
	0,5	$1,5 \cdot 10^{-3}$	5700	2,17	5700	2,17	1,00
Ag Br	0,1	$3 \cdot 10^{-3}$	2500	4,94	2500	4,94	0,86
	0,5	$4 \cdot 10^{-3}$	3730	3,32	3730	3,32	1,17
			4360	2,80	4360	2,80	1,00
			5180	2,40	5180	2,40	1,47
			5700	2,17	5700	2,17	1,13
			6280	1,97	6280	1,97	1,34
Ag Cd	0,1	$3,0 \cdot 10^{-3}$	2800	4,80			0
	0,1	$2 \cdot 10^{-3}$	3620	3,43			0
			4300	2,89	4300	2,89	0,22
			5720	2,16	5720	2,16	0,26
			6180	2,01	6180	2,01	0,18

In der Thermolumineszenz der mit Cd aktivierten Kristalle tritt neben der intensiven Bande des Aktivators eine breite Bande um 5770 Å in Erscheinung. Bisher gelang es nicht, diese zu zerlegen. Wir vermuten jedoch, daß hier die den Cd zugehörige Bande um 5900 Å [8] eine gewisse Rolle spielt.

Einfluß der Elemente der II. Gruppe auf die Intensität der Thermolumineszenz

Aus dem Vergleich der Photometerkurven für die aktivierten Kristalle mit Beimengungen von Elementen der II. Gruppe und für Kristalle ohne diese

J. Dolajši

Beimengungen (unter Berücksichtigung der Belichtungsgröße des Filma, d. h. Anzahl der Proben mal Spaltbreite) ist ein Unterschied in der Intensität der Emissionsbanden ersichtlich. Die intensivste Lumineszenz gegenüber der Lumineszenz der aktivierten Kristalle weisen Kristalle mit Beimengung Ca und Sr auf, die schwächste mit Cd. Wie die entsprechenden Messungen der Absorption zeigen, wird dies dadurch verursacht, daß sich in den Kristallen mit Ca und Sr eine größere Konzentration an F Zentren, gegebenenfalls an M Zentren ausbildet, während sich in den Kristallen mit Cd die Absorptionsbande der F Zentren von der Bande in reinen Kristallen beinahe nicht unterscheidet. Die Absorption in der F Bande bei den Kristallen NaCl : Cu war am größten bei Ca und am kleinsten bei Cd. Kleinere Unterschiede in der Absorption in der F Bande für Ca und Cd wurden bei den mit Silber aktivierten Kristallen beobachtet. Hier bildete sich jedoch noch die M -Bande stärker aus.

Einfluß der Temperatur auf die Thermolumineszenz der Kristalle mit Beimengungen

Die Temperatur der Kristalle beeinflusst praktisch das Auftreten von Emissionsbanden der Thermolumineszenz nicht. Auf den Aufnahmen der Thermolumineszenz der Kristalle NaCl : Cu, Cd nach der zweiten Bestrahlung unter sonst gleichen Bedingungen sind zwar keine Lumineszenzen erkennbar, mit Hilfe eines Photospektrometers ließ sich jedoch eine schwache Thermolumineszenz beobachten.

Aus den photometrischen Kurven ist ersichtlich, daß bei den mit Kupfer wie auch mit Ag aktivierten NaCl Kristallen (Abb. 1a, 2b) unter dem Einfluß der Temperatur eine Schwächung der Intensität der Thermolumineszenz eintritt.

Bei den Kristallen von NaCl : Cu mit Ca und Sr (Abb. 1b, c) änderte sich nach der zweiten Bestrahlung die Intensität der Thermolumineszenz praktisch überhaupt nicht. Bei den Kristallen von NaCl : Ag mit diesen Beimengungen (Abb. 2b, c) verringerte sie sich etwas, was mit Kac [loc. cit.] übereinstimmt. Dieser Verfasser begründet das Absinken der Intensität der Thermolumineszenz bei den angeführten Kristallen von NaCl + AgCl + SrCl₂ nach der zweiten Bestrahlung damit, daß sich Komplexe von zweiwertigen Ionen mit einer Kationvakanz bilden, die dann wie ein Haftzentrum von Löchern wirken können. Aus den Erwägungen von Kac geht dann jedoch hervor, daß sich in diesem Falle die Anzahl der F Zentren verringern müßte. Dies bestätigte sich zwar durch Nachmessung der Absorption bei den Kristallen von NaCl : Ag, Ca, dennoch ist es erforderlich, die Ergebnisse eines komplexeren Studiums abzuwarten, ehe hier eine endgültige Schluffolgerung gezogen werden kann. Bei den aktivierten Kristallen mit einer Beimengung Cd verringerte sich die Intensität der Thermolumineszenz nach der Temperatur, insbesondere in der charakteristischen Bande des Aktivators (Abb. 1d, 2d). Schematisch bringt die Tabelle 3 einen Überblick über die Intensitätsverhältnisse der Thermo-

Der Einfluß der Beimengungen von Elementen der II. Gruppe ...

lumineszenz (mit Angabe der Belichtung der einzelnen Aufnahmen). Experimentell wurde ferner festgestellt, daß das Intensitätsverhältnis der Emissionen bei der zum ersten und zum zweiten Mal bestrahlten Kristalle von dem Verhältnis der Konzentration der beiden Beimengungen im Kristall abhängig ist. In vielen Fällen tritt nach der ersten Erhitzung in den Kristallen praktisch ein Gleichgewichtszustand ein, so daß sich deren Spektrum nach der weiteren Wärmebehandlung nicht ändert.

Tab. 3

Schematischer Überblick über die Intensitätsverhältnisse der Thermolumineszenz von NaCl-Kristallen, aktiviert durch Kupfer und Silber, und von aktivierten Kristallen mit Beimengungen von Elementen der II. Gruppe

Bestrahlung	Bestrahlung 1-2	Beimengung I	E_1 vs. $E_{1,II}$	Beimengung I, II	Bestrahlung 1-2	Bestrahlung
$10 \times 0,5$	$E_1 > E_2$	Cu	<	Cu, Ca Cu, Sr Cu, Cd	$E_1 \leq E_2$ $E_1 = E_2$ $E_1 > E_2$	$10 \times 0,5$ $10 \times 0,5$ $10 \times 1,0$
$10 \times 0,5$	$E_1 = E_2$	Ag	< < >	Ag, Ca Ag, Sr Ag, Cd	$E_1 = E_2$ $E_1 = E_2$ $E_1 > E_2$	$10 \times 0,5$ $10 \times 0,5$ $30 \times 1,0$

ZUSAMMENFASSUNG

Bei der Untersuchung des Einflusses der Beimengungen von Elementen der II. Gruppe auf die Lumineszenz der durch Kupfer oder Silber aktivierten NaCl-Kristalle sowie der Änderungen, welche in diesen infolge der Temperung der Kristalle eintreten, wurden folgende neue Erkenntnisse erzielt:

1. Nach der Auswirkung auf die Thermolumineszenz lassen sich die als Beimengungen im zum ersten Male gemessenen aktivierten Natriumchlorid enthaltenen Elemente der II. Gruppe in zwei Kategorien einteilen: in der ersten sind Ca und Sr, in der zweiten Cd.

1.1. Bei den Kristallen NaCl: Cu bewirkten die Elemente Ca und Sr, daß die Intensität der Thermolumineszenz anwuchs — insbesondere im sichtbaren Bereich — und die Bande um 3600 Å sehr stark ausgeprägt ist. Demgegenüber ruft Cd ein allgemeines Absinken hervor, hauptsächlich im sichtbaren Bereich.

1.2. Bei den Kristallen NaCl: Ag unterdrückte die Beimengung von Ca die Bande um 2580 Å, während die Intensität in den übrigen Banden anwuchs. Unter dem Einfluß von Sr steigerte sich die Intensität in allen Banden der Thermolumineszenz. Die Beimengung von Cd rief wiederum ein allgemeines Absinken hervor, insbesondere in der Bande um 2580 Å.

J. Dolejš: Der Einfluß der Beimengungen von Elementen der II. Gruppe ...

2. Bei den zum zweiten Male gemessenen (getemperten) Kristallen zeigte sich ebenfalls eine unterschiedliche Auswirkung der Beimengungen von Ca, Sr und Cd auf die Thermolumineszenz.

2.1. Bei den mit Kupfer aktivierten Kristallen änderte sich, bei Anwesenheit von Ca und Sr die Intensität der Thermolumineszenz durch die Temperung verhältnismäßig wenig, bei Anwesenheit von Ca verringerte sich die Intensität erheblich, insbesondere in der Bande um 3620 Å.

2.2. Bei den durch Silber aktivierten Kristallen kommt es bei Anwesenheit von Ca und Sr nach der Temperung zu einer verhältnismäßig geringen Schwächung der Thermolumineszenz, während bei Anwesenheit von Cd diese Schwächung erheblich ist.

3. Aus dem angeführten ist ersichtlich, daß sämtliche untersuchten Abhängigkeiten im Temperaturbereich von 300–620 K gesetzmäßiger bei den mit Kupfer aktivierten Kristallen zur Geltung kommen als bei den mit Silber aktivierten Kristallen. Es wird nunmehr an der Aufgabe gearbeitet, zu ermitteln, ob dieses unterschiedliche Verhalten durch die Art des Aktivators (eventl. dessen Konzentration) verursacht wird, oder ob dieser Unterschied darauf zurückzuführen ist, daß lediglich oberhalb der Raumtemperatur gemessen wurde.

Ich danke Dr. A. Bohun für das Interesse, das er dieser Arbeit entgegengebracht hat, und für die wertvollen Diskussionen, in denen er ihre Richtung beeinflusste.

Eingegangen am 13. I. 1961.

Literaturverzeichnis

- [1] Koc M. L.: Opt. Spekt. 1 (1955), 104.
- [2] Dolejš J., Bohun A.: Czech. J. Phys. B 10 (1960), 529.
- [3] Bonfiglioli G., Brovotto P., Cortese C.: Phys. Rev. 114 (1959), 956.
- [4] Uchida Y., Ueta M., Nakai Y.: J. Phys. Soc. Japan 6 (1951), 107.
- [5] Honrath W.: Ann. Physik 29 (1937), 421;
Ewles J., Barnaby D. S.: Proc. Phys. Soc. B 69 (1956), 670.
- [6] Halperin A., Kristanpoller N., Ben Zvi A.: Phys. Rev. 116 (1959), 1081.
- [7] Spicer W. E.: Phys. Rev. 106 (1957), 720.
- [8] Bohun A. et al.: Physikalische Prozesse in den verfarbten NaCl-Kristallen mit zweiwertigen Beimengungen (Referat auf der Internationalen Konferenz über Halbleiter, Prag, 1960).

ZUR VORGETÄUSCHTEN THERMOSTIMULIERTEN COELEKTRO-
NENEMISSION VON HYDRATENVON B. SUJAK^{*)}

Institut f. Physik d. Polnischen A. d. W., Wrocław; Institut f. Experimentalphysik d. Universität Wrocław;

und

A. BOHŃ

Institut f. technische Physik d. Tschechoslowakischen A. d. W., Prag

(Eingegangen 23. Dezember 1958)

Es werden „Wasser-Glow-Kurven“ für einige Hydrate, wie $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit Hilfe eines im Koronagebiet arbeitenden Luftspitzenzählers mit scharfer Spitze gemessen. Gleichzeitig wird der Verlauf der Temperatur des Heißenfens photographisch registriert. Es konnte gezeigt werden, dass beim benutzten Heißenfen von kleiner Wärmekapazität der Temperaturverlauf unter den Maxima der „Wasser-Glow-Kurve“ nicht linear ist. Dieses weist auf die endothermischen Zersetzungsreaktionen der untersuchten Hydrate hin.

Es wird gezeigt, dass auch ein Geiger-Zähler mit dem Kugelelektroden auf den durch ein Hydrat abgegebenen Wasserdampf indirekt mit Impulsen anspricht.

Einführung

Sujak (1958 a, b, c) hat gezeigt, dass die Abgabe von Kristallisationswasser während der thermischen Zersetzung der Hydrate, die auf thermostimulierte Coelektro-nenemission untersucht werden, eine Exoelektronenemission leicht vortäuschen kann. Der offene Luftspitzenzähler, der sehr oft bei dem Studium der thermostimulierten Coelektro-nenemission benutzt wird, spricht nämlich auf das durch die Probe freigegebene Kristallisationswasser mit Maxima der Zählrate an.

Wenn im Zähler mit scharfer Spitze bereits Koronaentladung herrscht (so genannte Dauerentladung), so spricht er mit „Streamers“ nur noch auf alpha-Teilchen und Wasserdampf an, und es können keine einzelne Exoelektronen mehr registriert werden. Mit Hilfe eines auf solche Weise arbeitenden Zählers mit scharfer Spitze können doch

^{*)} Der Verfasser ist dem Tschechoslowakischen, sowie dem Polnischen Ministerium für Hochschulwesen für die finanzielle Unterstützung seines Aufenthaltes in Prag, wo diese Arbeit gemacht wurde, sehr verbunden.

die „Wasser-Glow-Kurven“ analog zu den Exoelektronen-Glow-Kurven gemessen werden (Sujak 1958 a, b, c).

In dem vorliegenden Bericht wollen wir kurz über weitere Versuchsergebnisse bei den unbestrahlten oder mit Röntgenstrahlen bestrahlten Proben berichten, die mit Hilfe einer anderen Apparatur im Institut für technische Physik d. Tschech. A. d. W. erzielt worden sind. Bei diesen Messreihen konnte gleichzeitig mit dem Verlauf der vorgetäuschten Emission auch der Verlauf der Temperatur registriert werden, was bei den früheren Messungen nicht der Fall war.

Versuchsbedingungen

Die Messungen wurden mit Hilfe der Apparatur durchgeführt, die von Bohun (1955) beschrieben wurde im Zusammenhang mit den Untersuchungen von Halogeniden der Exoelektronenemission. Die Zählrate des Zählers, sowie der Verlauf der Temperatur wurden gleichzeitig photographisch registriert. Die elektronischen Kreise, die zum Messen der Lumineszenz bei den Exoelektronen-Untersuchungen dienen, wurden ausgeschaltet. Die Temperatur des Heizofens wurde automatisch mit einer Geschwindigkeit von ca. 2 Grad/sec. erhöht. Der Durchmesser des Luftspitzenzählers betrug 2 cm. Das offene Ende des Zählers wurde mit einem Metallgitter abgeschirmt. Die Maschenfläche des Gitters betrug etwa 150 Maschen/cm².

In dem Geiger-Zähler, der gewöhnlich mit einem Kugeln von zirka 0,2 mm Durchmesser beim atmosphärischen Luftdruck (Spannung etwa 2000 V) arbeitet, wurde dieses durch eine gewöhnliche Grammophonmadel ausgewechselt. Die Arbeitsspannung des Zählers wurde um etwa 200 V über der Einsatzzspannung für Dauerentladung festgelegt, und der Zähler sprach nicht mehr auf die β - und γ -Strahlung an. Die Impulse der Koronaxionen wurden mit Hilfe eines Diskriminators abgeschnitten und nur die Impulse der Streamers wurden durchgelassen und registriert.

Die kleinen unbestrahlten, (Orientierungsweise auch mit Röntgenstrahlen bestrahlten) Kristallstücke der Hydrate wurden unter seinem Zähler mit Hilfe des Heizofens gleichmäßig erwärmt und die Temperatur des Ofens sowie die Zählrate des Zählers N_{eff} dauernd registriert.

Alle Messreihen wurden im Dunkeln durchgeführt.

Versuchsergebnisse

Die Messungen wurden an folgenden Hydraten durchgeführt: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Auf Abb. 1 ist der zeitliche Verlauf der Temperatur beim Ofen ohne Probe wiedergegeben. Der Verlauf ist beinahe linear. Als aber auf den Heizofen ein kleines Kristallstück $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ gelegt worden ist, so wurde mit dem Luftspitzenzähler mit scharfer Spitze auf der Wasser-Glow-Kurve ein ausgeprägtes Maximum in der Nähe von 350 K registriert (Abb. 2). Für Wasser-Glow-Kurve pflegen wir ebenfalls

die Bezeichnung $N_{\text{H}}(t) = Q(t)$ zu benutzen (Supis 1958 b). Bei dem Temperaturverlauf ist nun im Gebiete von Maximum sehr starke Ungelmässigkeit zu verzeichnen, die für eine endothermische Reaktion spricht. Obwohl die Wärmeenergie, die in jeder Zeiteinheit dem Ofen zugeführt wird, die gleiche ist wie für den Fall in Abb. 1, zeigt im Temperaturverlauf keine Abweichungen. Dies bedeutet, dass die Wärmekapazität des Ofens verhältnismässig gering ist und deswegen die nötige Wärme zum Ausdampfen des Kristallwassers nur eine Änderung der Temperatur zur

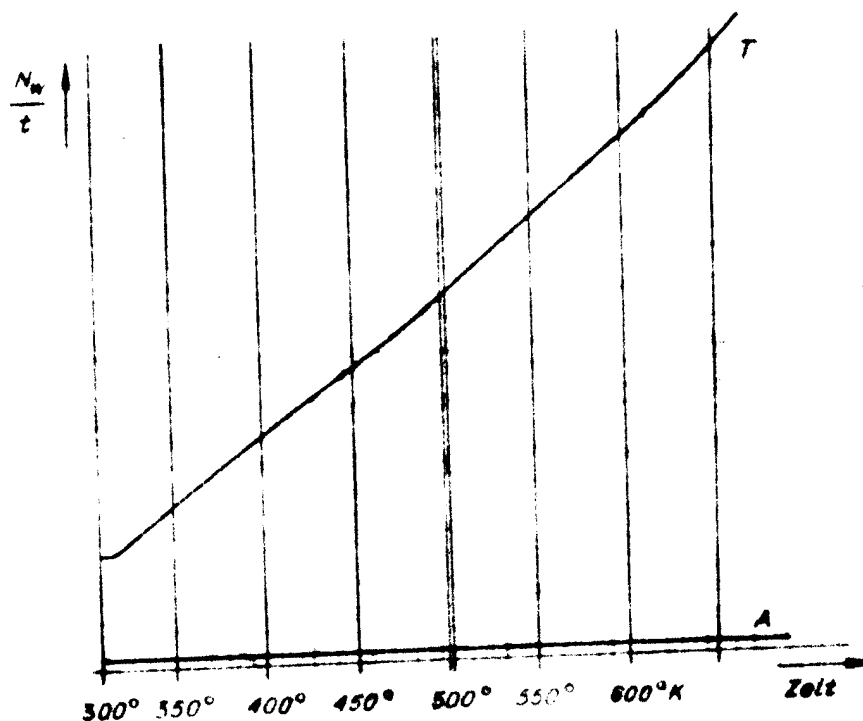


Abb. 1. Zeitlicher Verlauf der Temperatur des Heizofens (T) und des Hintergrundes des Zählers (A).

Folge hat. Wenn nun dieselbe Probe zum zweiten mal erwärmt wird, tritt auf der Wasser-Glow-Kurve schon kein Maximum mehr hervor und der Verlauf der Temperaturkurve ist wiederum linear.

Ein Beispiel der Messreihen für $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ist auf Abb. 3 wiedergegeben. Wenn die Entfernung zwischen dem Zähler und der Probe (d.h. Gatter-Probe) kleiner gewählt wird, so erscheinen die entsprechenden Maxima breiter und oft bei kleineren Temperaturen. Weitere Beispiele der Wasser-Glow-Kurven zeigen die Abb. 4 und Abb. 5. Abb. 4 gibt eine typische Wasser-Glow-Kurve für $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und Abb. 5 für $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ an.

Um festzustellen, ob ein Geiger-Zähler, dessen Vorleuchte mit einem Platinkügelchen vom zuka 0,2 mm Durchmesser versehen ist, tatsächlich auf das abgegebene Kristal-

422

B. Sujak und A. Bohun

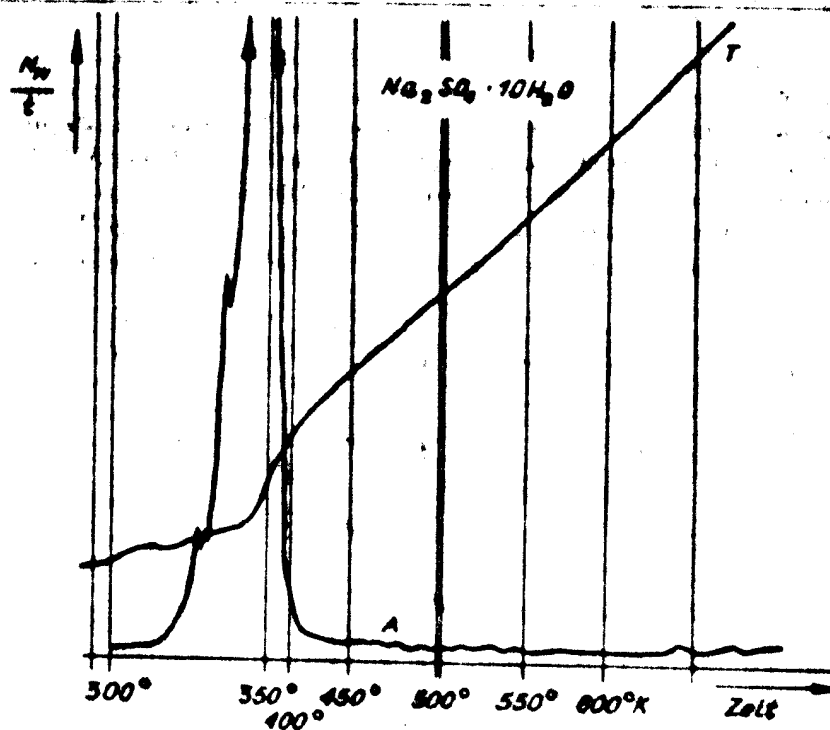


Abb. 2 Wasser-Glow-Kurve: $N_W/t = f(T)$ für $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Zähler mit scharfer Spitze. Entfernung Gitter-Probe etwa 3 mm.

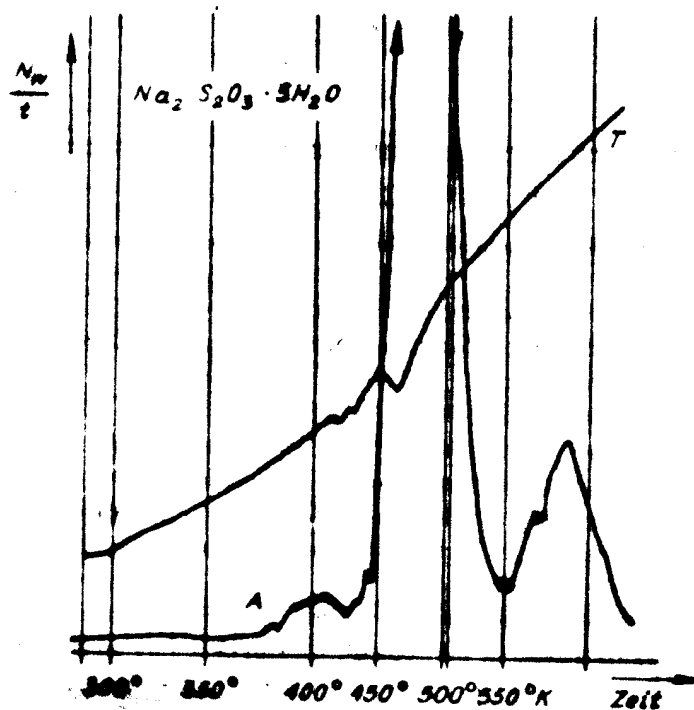


Abb. 3 Wasser-Glow-Kurve: $N_W/t = f(T)$ für $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Zähler mit scharfer Spitze. Entfernung Gitter-Probe etwa 3 mm.

Zur Coelektromission von Hydraten

423

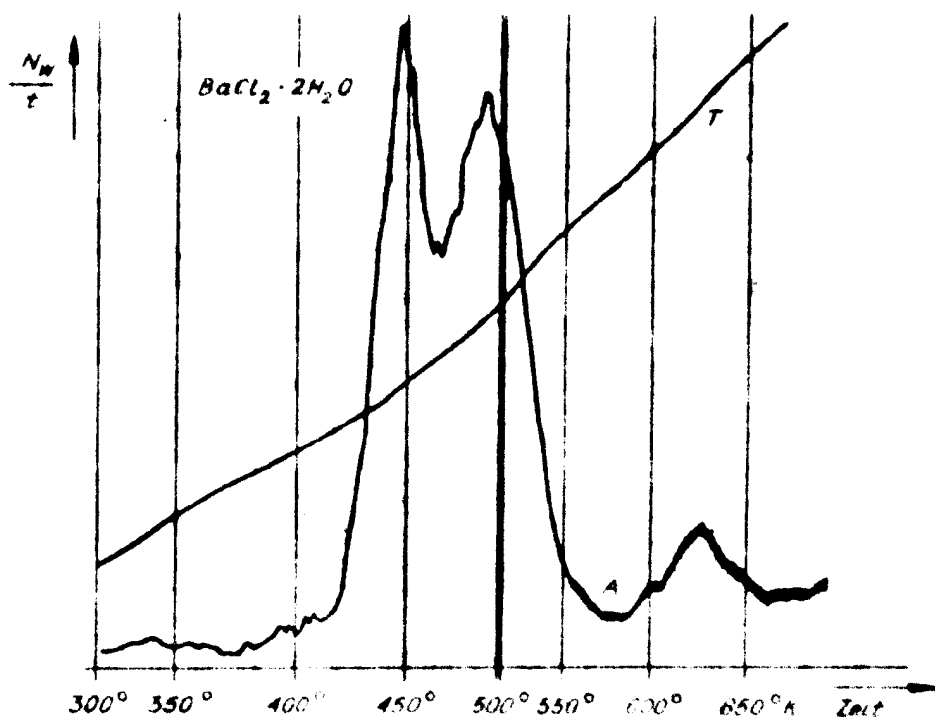


Abb. 4 Wasser-Glow-Kurve: $N_W(t) = f(T)$ für $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Zähler mit scharfer Spitze. Entfernung Gitter-Prübe etwa 2 mm.

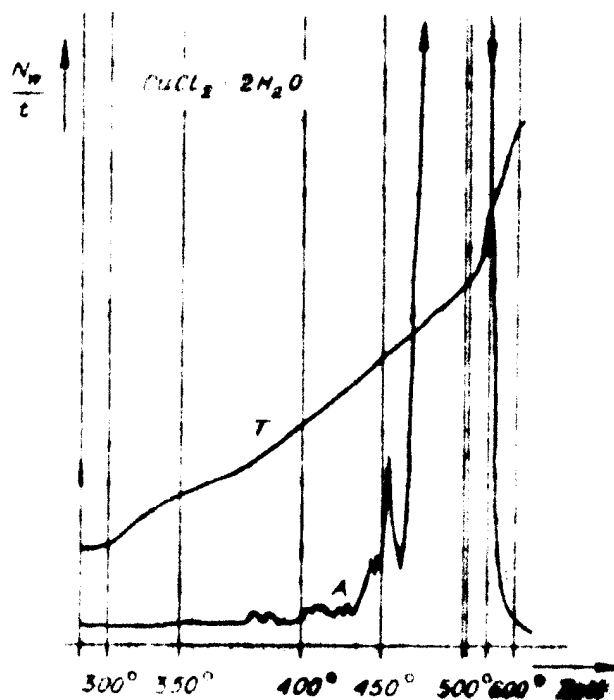


Abb. Wasser-Glow-Kurve: $N_W(t) = f(T)$ für $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Zähler mit scharfer Spitze. Entfernung Gitter-Prübe etwa 3 mm.

Kationenwasser anspricht, wurde folgender Versuch angestellt: der Zähler wurde mit gewöhnlicher Spannung von etwa 2100 V betrieben. Er sprach also auf die β - und γ -Strahlung an und konnte die einzelnen Exoelektronen registrieren. Nun wurde ein kleines Kristallstück von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ auf den Heißen gelegt und eine normale thermostimulierte Exoelektronenemissionskurve aufgenommen. Diese hat ein scharfes

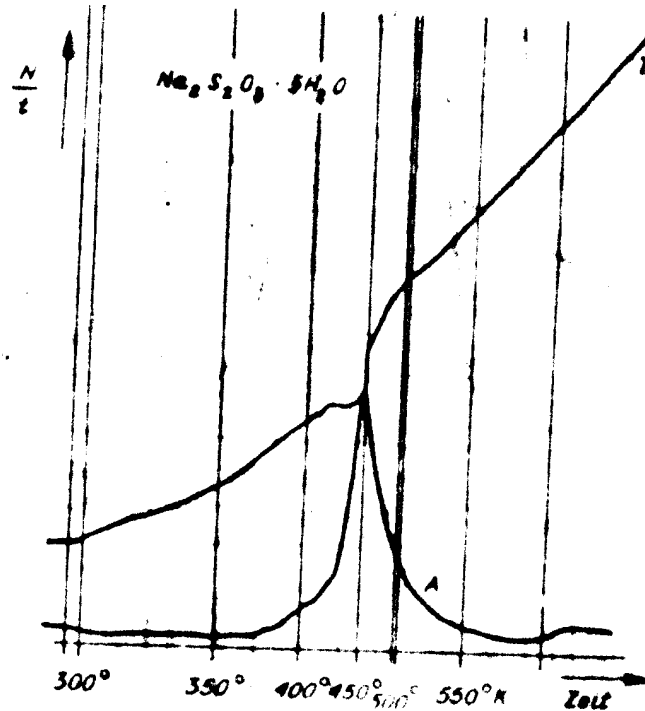


Abb. 6 Die vorgetäuschte Exoelektronenemission (Glow-Kurve: $N/t = f(T)$) für $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Zähler mit einem Kugeln. Entfernung Gitter-Probe etwa 1,5 mm.

Maximum in der Umgebung von 450°K (Abb. 6). Die Temperaturkurve wies dabei eine Unregelmäßigkeit auf, die sehr eindeutig den sich abspielenden Prozess des Hydratverlustes wiedergibt und für eine vorgetäuschte Exoelektronenemission-Glow-Kurve spricht.

Abschließende Bemerkungen

Wie aus den durchgeführten Messreihen hervorgeht, wurden die früheren Feststellungen von Sujak (1958 a, b, c) auch mit Hilfe einer anderen Apparatur bestätigt. Es hat sich erwiesen, dass die Registrierung des Temperaturverlaufes sehr behilflich sein kann beim Unterscheiden einer vorgetäuschten thermostimulierten Exoelektronenemission von der wahren Exoelektronenemission. Die besonderen Messungen von Wasser-Glow-Kurven können bei den Zweifelsfällen zu entscheidenden Ergebnissen

führen, besonders dann, wenn keine photographische Registrierung des Temperaturverlaufes vorgenommen wird. Es scheint, dass der lineare Verlauf der Temperaturkurve die Täuschung verursachen kann. Das ist aber nur dann möglich, wenn ein Heizofen von sehr kleiner Wärmekapazität gegenüber der Wärmekapazität der untersuchten Probe benutzt wird, was z. B. im Falle der Apparatur von Bohm ist.

Die Autoren danken Frau K. Tishkova für die Durchführung der Messreihen.

LITERATURVERZEICHNIS

- Bohm, A., *Thermolumineszenz und Thermolumineszenz*, *Physik. Gesellsch., J. Phys.*, 5, 224 (1955).
 Sujak, B., *Durch den Übergang Kristallisationswasser vorgeheizte thermostimulierte Coxsonelektro-nenmission*, *Czechoslov. J. Phys.*, 8, 610 (1958).
 Sujak, B., *Zur Frage der Messungen der Thermostimulation Catektonenmission von Emalektro-nen mit Hilfe des offenen Spitzenzählers während der Abgabe von Kristallisationswasser*, *Z. ang. Phys.*, 10, 511 (1958).
 Sujak, B., *Vorgeheizte Catektonenmission von Salzen mit Kristallisationswasser*, vorge-tragen am N. S. Plesch Institut f. Technische Physik, (Tschechoslov. Akad. Wiss. in Prag (c)).

Beitrag zur Klärung der Emissionsbande um 3600 Å bei NaCl-Kristallen

Von J. DUCK und A. BOMM

Institut für experimentelle Physik der Universität Wien, Institut für physikalische Chemie der Universität Wien
1040 Wien, Austria

(Eingegangen am 1. März 1967)

Es wurden die Raman- und Thermolumineszenzspektren von NaCl-Kristallen bei verschiedenen Temperaturen im Wasserstoff- und Sauerstoffatmosphäre gemessen. Auf Grund der erhaltenen Versuchsergebnisse wird eine Veränderung der 3600 Å-Bande diskutiert.

Verschiedene Sorten von natürlichem und künstlichen NaCl-Kristallen haben in der Literatur bisher liegende Emissionsbanden im nahen UV-Bereich weiter ausgedehnte Emissionsbanden im nahen UV-Bereich. Diese Bande erscheint nicht nur bei der Thermolumineszenz^{1,2}, sondern auch bei der Photochemie.³ Nach APTER und STROUHAN⁴ ist der Schwerpunkt der durch Thermolumineszenz hervorgerufenen Bande bei 3600 Å mit Halbwertsbreitenlängen bei 3400 und 3800 Å. Die Emissionen auf dem Rekombinationsmechanismus der Thermolumineszenz sind die langwelligeren Banden bei 5500 und 6500 Å. Die Ergebnisse von APTER und STROUHAN⁴ des Salzes.

Die HALLWACHSsche Schule⁵ hat sich mit dem Einfluß des Temperatures und verschiedener Gasatmosphäre auf die Thermolumineszenz der Alkalihalogenid-Kristalle beschäftigt. Bei tiefen Temperaturen wurden ebenfalls Emissionsbanden im nahen UV-Bereich^{6,7} und die Versuchsergebnisse von HALLWACHS⁸ und von LEWIS und BROWN⁹ über den Einfluß von Sauerstoff auf die Thermolumineszenz (grüne TL) wurden bestätigt.¹⁰ Der Einfluß des Temperatures auf die Glow-Kurven ist besonders bei niedrigen Temperaturen ($< 300^\circ \text{K}$) bemerkbar.¹¹

In letzter Zeit hat sich gezeigt, daß die physikalischen Eigenschaften von natürlichen Alkalihalogenid-Kristallen weitgehend durch Hydroxylationen beeinflusst werden können.^{12,13} Die vorliegende Mitteilung berichtet über die Einflüsse von Temperatures und Leuchtstoffen auf die Veränderung der Emissionsbande um 3600 Å.

Versuchsergebnisse

Die Thermolumineszenz (TL) wurde mittels Röntgenstrahlung (Dosendosisrate 10^4 R/h, 30 kV, 40 mA, Röntgenröhre von Philips, Protonen-Bremspunkt $0,15 \text{ MeV}$) gemessen.

Die Kristalle wurden aus natürlichen NaCl-Kristallen mittels der Schmelz- und der Kyanorotations-Methode¹⁴ gezüchtet. Die Spektralzerlegung der TL wurde mittels eines Spektrographen mit der natürlichen Öffnung 1:5,7 aufgenommen. Die Exposition wurde der Lumineszenzintensität angepaßt. Bei jeder Messung wurde die Spaltbreite 0,5 mm, die Ausdehnung 10 mm, bei den Kristallen mit der Länge 10 mm und 4 mm. Die so erhaltenen Spektren wurden auf einem Agfa Record III mit einem Elektronen-Mikrorechner

¹ J. Duck und A. Bomm, Z. Phys. B 11, 1967, 11, 11.
² J. Duck und A. Bomm, Z. Phys. B 11, 1967, 11, 11.
³ H. Adler und F. Strouhan, Acta Phys. Aust. 11, 1967, 11, 11.
⁴ H. Adler und F. Strouhan, Acta Phys. Aust. 11, 1967, 11, 11.

⁵ A. Hallwachs, Z. Phys. 11, 1967, 11, 11.
⁶ A. Hallwachs, Z. Phys. 11, 1967, 11, 11.
⁷ A. Hallwachs, Z. Phys. 11, 1967, 11, 11.
⁸ A. Hallwachs, Z. Phys. 11, 1967, 11, 11.

photometer durchgemessen. Als Vergleichsstandards wurde eine Hg-Lampe benutzt.

Es wurden frisch geschmolzen, geglättete oder hydrolysierte NaCl-Kristalle untersucht. Zum Tempern wurde der Kristall einmal auf 600° K an Luft erhitzt und dann für 20 s abgekühlt (A-Zyklus). Ebenso wurde der Kristall zweimal so behandelt, nur mit dem Unterschied, daß der Kristall vor jedem Zyklus in dest. Wasser getaucht und mit Filterpapier getrocknet wurde (B-Zyklus).

„Reine“ Kristalle

Die Spektralkurven von reinen, nicht temperierten NaCl-Kristallen (Abb. 1, Kurve a) wieder gegeben. Aus der Abbildung ist ersichtlich, daß im untersuchten UV-Gebiet die Intensität über dem Schwerpunkt um 100 Å hin und her schwankt. Nach der Durchführung des B-Zyklus in Richtung kürzerer Wellenlängen (Abb. 1, Kurve b)

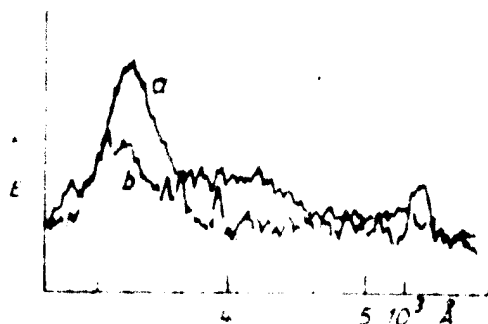


Abb. 1. Spektralkurven für einen reinen, nicht temperierten NaCl-Kristall. Kurve a: Originalkurve; Kurve b: Kurve nach dem B-Zyklus.

Die Intensität ist kleiner, weil durch die oben beschriebene Bearbeitung beim B-Zyklus sich die Kristallgröße verkleinert. Die Größe dieser Veränderung ist von der Anzahl der B-Zyklen abhängig. Ähnlich verhalten sich künstliche, in verschiedenem Maße „hydrierte“ Kristalle (Abb. 2).

Kristalle mit Cu-Bearbeitung

Die Lage des Schwerpunktes ist abhängig von der Cu-Konzentration und der Zahl der B-Zyklen, evtl. der ursprünglichen Hydrierung des Kristalls. Bei der Konzentration 0,01 Mol-% Cu in der Schmelze liegt der Schwerpunkt um 3500 Å (vgl. 0,1 Mol-% Cu

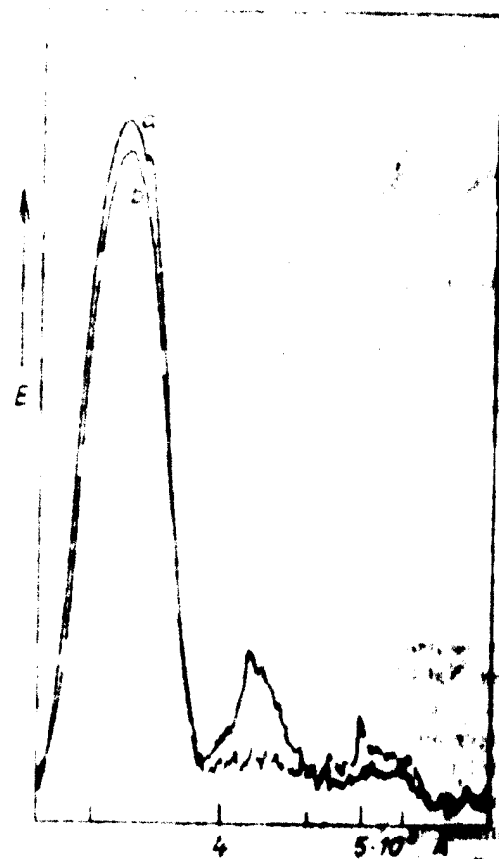


Abb. 2. Spektralkurven für einen reinen, nicht temperierten NaCl-Kristall a und b wie in Abb. 1.

Konzentration) liegt um 3610 Å und bei 0,5 Mol-% Cu scheint zu kürzeren Wellenlängen zurück. Nach dem B-Zyklus wandert der Schwerpunkt zu kürzeren Wellenlängen, und zwar etwa proportional (mit gewissen Gradeffekten) der Anzahl der B-Zyklen. Nach dem 10. Zyklus hat er sich auf die ursprüngliche Lage bei 3610 Å (Abb. 3, Kurve a) bei 3500 Å verschoben, und nach weiteren 10 B-Zyklen nach 3510 Å (Abb. 3, Kurve b).

Beiden durch A-Zyklen bearbeiteten NaCl-Kristallen mit 0,1 Mol-% Cu (siehe und ferner) bleibt die Schwerpunktverschiebung nach dem A-Zyklus unverändert.

Abb. 4 zeigt die gleichzeitigen Veränderungen der Thermolumineszenz und Thermolumineszenz (vgl. Anhang) eines reinen NaCl-Kristalls mit 0,1 Mol-% Cu nach dem B-Zyklus unter verschiedenen Bedingungen.

Abb. 5 zeigt die gleichzeitigen Veränderungen der Thermolumineszenz und Thermolumineszenz (vgl. Anhang) eines reinen NaCl-Kristalls mit 0,1 Mol-% Cu nach dem B-Zyklus unter verschiedenen Bedingungen.

DIE EMISSIONSBANDEN UM 3600 Å BEI NICKELKRISTALLEN

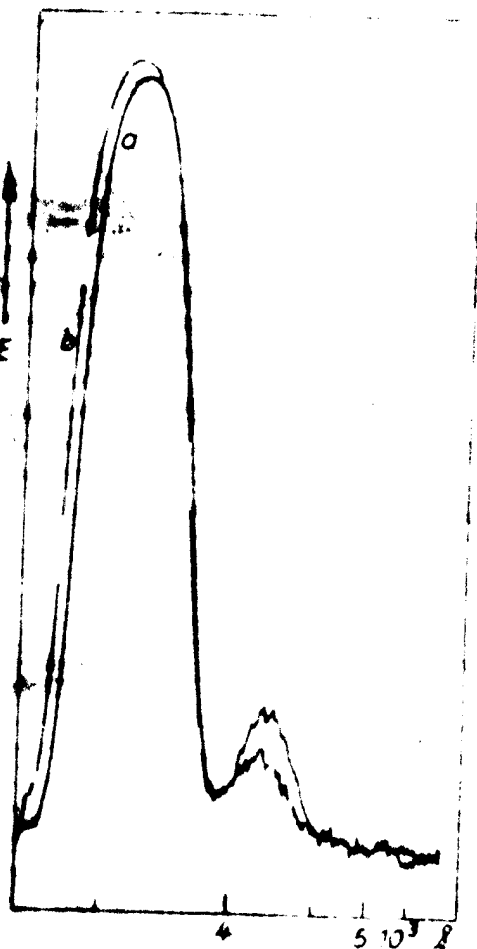


Abb. 1. Spektralkurven für $\text{NiO}(\text{K})$ und $\text{NiO}(\text{Cu})$. Die Bezeichnung wie in Abb. 1.

Die Thermolumineszenz-Glow-Kurve (Abb. 1) unterscheidet sich kaum von der beim unbehandelten Kristall. Bei der Thermoemissionskurve (Abb. 1) ist das erste, gleich oberhalb der Zimmertemperatur liegende Maximum stärker als beim unbehandelten Kristall ausgeprägt.

Diskussion der Versuchsergebnisse

Wie gesagt, haben wir uns hier nur mit den 3600 Å-Emissionsbanden beschäftigt. Die Banden im sichtbaren Gebiet wurden bereits genauer untersucht (4300 Å-Bande vgl. Anm. 7, 8).

Unsere Versuchsergebnisse zeigen, dass die Bandenbreite etwa der in 7 angegebenen Bandenbreite

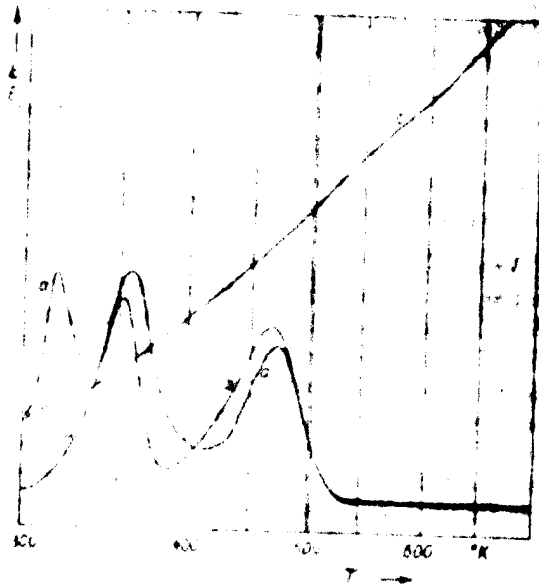


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der Thermolumineszenz (Kurve a) und der Thermolumineszenz (Kurve b) bei verschiedenen Temperaturen. Die Bezeichnung wie in Abb. 1.

An der Kurve Abb. 1, 2 ist aber eine Andeutung von mindestens zwei Emissionsbanden ersichtlich. Die kurzwelligere Bande hat ihr Maximum um 3570 Å, die langwelligere bis um 3710 Å. Die letztgenannte Bande ist durch Anwesenheit von Cu hervorgerufen. Die kurzwelligere Bande ist dann besonders gut ausgeprägt, wenn die mit Rossonium-Licht bestrahlten Kristalle ursprünglich bei genügend hoher Temperatur absichtlich oder unabsichtlich mit Wasserdampf (adsorbierte Wasserhaut oder Wasserdampf) in Berührung gestanden haben. Compton⁹ und Maryanova mit Samoilov¹⁰ meinen, daß in solchen Fällen Hydrolyse stattfindet und die OH^- -Ionen ins Kristallinnere diffundieren. Die Autoren¹⁰ geben an, daß diese Ionen die Cl^- -Ionen substituieren. Erzen und Parakeson¹¹ haben festgestellt, daß die hydroxylierten NaCl-Kristalle, die zu OH^- zugehörigen Absorptionsbanden um 1900 Å und 2,7 μ haben. Bei der oben erwähnten Verführung entsteht die 3600 Å-Bande, die zu OH^- Banden proportional ist. Die 3600 Å-Bande ist also kein verändertes 3600 Å-Bande, sondern eine Schmelze von der Sr gibt. Dagegen hat Maryanova mit Samoilov¹⁰ an

⁹ W. D. Compton, Phys. Rev. 107, 1221 (1934).

¹⁰ J. Maryanova u. J. F. Samoilov, Z. phys. Chem. 2, 1929 (1937).

¹¹ W. Erzen u. A. Parakeson, Z. phys. Chem. 112, 1112 (1938).

1. ~~CONFIDENTIAL~~ UNCLAS & ~~FOUO~~ UNCLAS

dell' essere la KCl-Kristalle, die mit O₂ beladene mit UV-Bestrahlung bei 78° K. ausstrahlen können. Das durch Licht gesetzte O₂ in Grundzustand überführen. Ausserhalb der ersten 1000 Å. des H₂-Spektrums gehören solchen Beträgen des Lichts keine Objekte für Thermolumineszenz an, wie z. B. 1000 Å. (H. J. Harshbarger et al.⁴ und die fortgeführten Untersuchungen von

Vergleicht man die eben beschriebenen Eigenschaften mit unseren oben angegebenen Schlussfolgerungen, so wird deutlich, daß eine auffällige Ähnlichkeit zwischen dem Verhalten der OH-Absorptionsbande und der 3370 Å-Emissionsbande besteht. Zuerst beobachtet man, wie auch an anderen Stellen in der Literatur, eine Verschiebung dieser Emissionsbande nicht, falls man Kristalle mit unterschiedlicher Kristallgröße untersucht. In Kristallen mit $\text{Cu}(\text{OH})_2$ wird die Emissionsbande von Cu²⁺ wird die Emissionsbande nicht verschoben.

tenso. In Kristallen mit Cd-Inlegen wird die Transmission im Bereich 1570 Å sehr stark, auch wenn der Kristall nur als Beimengung enthält. Das ist im Einklang mit den Ergebnissen von

Sold Abolitions

Die beiden Vertiefungen des einen und deren Diskus-
sion sind durch eine ca. 3000 Å Emissionsbande
in der ersten aus zwei Banden zusammengesetzt ist und
beide der 2. Bande nicht nur der „Auf-Spuren“ zu-
zuführen sind. Der Schwerpunkt dieser Bande wech-
selt mit der Wellenlänge oder kürzeren Wellenlängen, je
nachdem es sich um ein Maß von Ca oder von Kristall-
struktur handelt, die beim Kontakt des Kristalls
mit der Probe und deren Temperaturen und evtl.
mit der Strahlungserregung steht.

J. DOLZAK UND A. BOHLEN

daß man in KCl-Kristallen die OH-Bande mit UV-Strahlung bei 78°K auslösen kann. Das UV-Licht zersetzt OH in O und H, wobei neue Absorptionsbanden entstehen, die mit H- und F-Zentren zu gehören sollen. Betreffs des Einflusses von O₂ auf die Thermolumineszenz sei auf die Resultate von HYPKIN et al.² und die dort zitierte Literatur verwiesen.

Vergleicht man die eben beschriebenen Ergebnisse mit unseren oben angegebenen, so kann gesagt werden, daß eine auffällige Ähnlichkeit zwischen dem Verhalten der OH-Absorptionsbande und der 3570 Å-Emissionsbande besteht. Zum Beispiel entsteht, wie an anderer Stelle ausführlicher dargestellt wird, diese Emissionsbande nicht, falls der Kristall nicht enthält. In Kristallen mit Ca (0,5 Mol-%) oder Spuren von Cu wird die Emissionsbande um 3570 Å beson-

ders intensiv. In Kristallen mit Cd dagegen wird die Emissionsbande um 3570 Å sehr stark, auch wenn der Kristall Cu als Beimengung enthält. Das ist im Einklang mit den Ergebnissen in¹.

Schlußfolgerungen

Aus den Versuchsergebnissen und deren Diskussion geht hervor, daß die 3600 Å-Emissionsbande mindestens aus zwei Banden zusammengesetzt ist und daß man diese Bande nicht nur den Cu-Spuren² zuschreiben kann. Der Schwerpunkt dieser Bande wandert zu längeren oder kürzeren Wellenlängen, je nachdem ob der Einfluß von Cu oder von Kristalldefekten überwiegt, die beim Kontakt des Kristalls mit H₂O nur bei höheren Temperaturen und evtl. durch Röntgen-Strahlung entstehen.